

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Kemian tekniikan osasto

Reetta Kaila

RASKAIDEN HIILIVETYJEN HÖYRYREFORMINTI

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 5.12.2002

Valvoja:



Professori Outi Krause

Ohjaaja:



TkT Reetta Karinen

Esipuhe

Diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun Kemian tekniikan osaston teknillisen kemian laboratoriossa 16.5.-5.12.2002 välisenä aikana. Työ on osa VTT:n, Wärtsilän ja TKK:n välistä FINSOFC 2002-2006 -projektia.

Kiitän Professori Outi Krausea työni hyvästä valvonnasta ja asiantuntevista kommentteista ja TkT Reetta Karista innokkuudesta ja auttavaisuudesta työni ohjauksessa. FINSOFC-projektin jäseniä tahdon kiittää mielenkiintoisista kokouksista.

Haluan osoittaa suuret kiitokset myös teknillisen kemian laboratorion henkilökunnalle, joka kannusti panostamaan työhön luomalla iloisen työilmapiirin. Erityisesti tahdon kiittää Johanna Puolakkaa, jonka kanssa suunnittelimme reformointilaitteiston, sekä Heikki Wilkmania, joka auttoi laitteiston sähkötöiden suunnittelussa ja vanhan ohjaussysteemin käyttöönotossa.

Lopuksi tahdon kiittää aviomiestäni Tuomas Kailaa saamastani tuesta sekä ystäviäni hauskoista hetkistä opintojen ja diplomityön aikana. Diplomityön tekeminen oli mielekästä, sillä aihe oli ajankohtainen ja kiinnostava.

Espoossa 5. joulukuuta 2002



Reetta Kaila

| | |
|---|---|
| Tekijä Reetta Kaila | Päiväys 5.12.2002 Sivumäärä 102(+19) |
| Työn nimi Raskaiden hiilivetyjen höyryreformointi | |
| Professuuri Teknillinen kemia | Koodi Kem-40 |
| Työn valvoja Professori Outi Krause | |
| Työn ohjaaja TkT Reetta Karinen | |
| <p>Diplomityössä tutkittiin raskaiden hiilivetyjen höyryreformointia, jonka päätuotteena muodostuu synteesikaasua ($H_2 + CO$). Kirjallisuudessa selvitettiin kaupallisten polttoaineiden hyödyntämismahdollisuuksia kulkuneuvojen polttokennosovelluksissa. Lisäksi kartoitettiin raskaiden hiilivetyjen höyryreformoinnissa käytettyjä reaktio-olosuhteita, prosesseja, reaktion kinetiikkaa, katalyyttejä ja niiden deaktivoitumista.</p> <p>Tutkimusosassa tarkasteltiin adiabaattisen ja autotermisen höyryreformerin sekä adiabaattisen esireformerin termodynaamiikkaa. Bensiinin ja dieselin malliaineiksi valittiin <i>n</i>-heptaani ja <i>n</i>-dodekaani. Termodynaamisen tarkastelun avulla selvitettiin eri prosessien käyttömahdollisuuksia ja optimaalisia reaktio-olosuhteita. Kirjallisuuden ja termodynaamisen tarkastelun perusteella rajattiin prosessiolosuhteet, joissa <i>n</i>-heptaanin termistä krakkautumista ja höyryreformointireaktioita tutkittiin. Tutkimuksia varten koottiin jatkuvatoiminen reaktorilaitteisto. Kokeissa käytettiin kvartsilasista valmistettua putkireaktoria, johon kaupallisesta Ni/Al_2O_3-katalyytistä (0,05...0,1 g) pakattiin katalyytipeti kahden SiC-kerroksen väliin. Tehdyissä kokeissa tutkittiin lämpötilan, syötön kokonaisvirtausnopeuden ja inertin pitoisuuden vaikutusta höyryreformointireaktion konversioon ja tuotejakaumaan. Syötön H_2O/C-moolisuhde oli 3.</p> <p>Reaktorin lämpötila vaikutti huomattavasti konversioon. Syötön virtausnopeudella 100 cm³/min (NTP) saatiin <i>n</i>-heptaanin konversioksi 600 °C:ssa 42 % ja 700 °C:ssa lähes 100 %. Tuotevirran CO/CH_4-suhteen havaittiin eri lämpötiloissa vastaavan metanointireaktion termodynaamisen tasapainon suhdetta. Inertin pitoisuudella voitiin muuttaa <i>n</i>-heptaanin viipymäaika, joka vaikutti <i>n</i>-heptaanin konversioon. Tuotejakaumaan inertin määrä ei oleellisesti muuttanut. Suurin vaikutus konversioon ja tuotejakaumaan oli syötön kokonaisvirtausnopeudella. Virtausnopeudella 130 cm³/min (NTP) oli konversio vain 31,3 % (700 °C) ja tuotevirrassa oli kevyitä hiilivetyjä heksaaniin asti. Kun kokonaisvirtausnopeutta pienennettiin, mutta <i>n</i>-heptaanin virtaus pidettiin vakiona, ei reaktorissa muodostunut metaania lukuun ottamatta kevyitä hiilivetyjä, vaikka konversio oli yli 80 %. Kun GHSV oli 1,6-2,1·10⁵ 1/h, saavutettiin hyvä höyryreformointituotteiden selektiivisyys.</p> <p>Kokeiden perusteella on raskaiden hiilivetyjen höyryreformointi käytetyllä Ni/Al_2O_3-katalyytillä suoritettava vähintään 700 °C:ssa, muuten katalyytti koksautuu nopeasti. Katalyyttiä on muokattava stabiilimmaksi esim. käyttämällä emäksisempää kantajaa, jotta reaktio-olosuhteiden vaikutusta raskaiden hiilivetyjen höyryreformointiin voidaan tutkia laajemmin.</p> | |

| | |
|---|--|
| Author Reetta Kaila | Date 5 December 2002 <hr/> Pages 102(+19) |
| Title of thesis Steam reforming of heavy hydrocarbons | |
| Chair Industrial Chemistry | Chair Code Kem-40 |
| Supervisor Professor Outi Krause | |
| Instructor Reetta Karinen D. Sc. (Tech.) | |
| <p>The aim of this Master's Thesis was to study the production of hydrogen for fuel cell applications by steam reforming of commercial hydrocarbon fuels. In the literature review different steam reforming processes, reaction conditions, kinetic models, catalysts and catalyst deactivation problems were examined.</p> <p>The purpose of the experimental part was to determine optimal reaction conditions for steam reforming reactions of heavy hydrocarbons. <i>n</i>-Heptane and <i>n</i>-dodecane were chosen as model compounds for gasoline and diesel. Thermodynamic calculations on adiabatic and autothermal steam reforming processes as well as the adiabatic prereforming process were made. Reaction conditions for experimental studies on thermal cracking and steam reforming of <i>n</i>-heptane were defined based on thermodynamics and on literature. A reactor configuration was designed. Steam reforming reactions were carried out over a commercial Ni/Al₂O₃ -catalyst in a quartz glass tubular reactor. The effects of the total flow rate of the gaseous feed, the amount of inert and the reaction temperature on the conversion and product distribution of steam reforming reactions were studied. The H₂O/C molar ratio was 3 mol/mol, and used amounts of catalyst were 0.05 g and 0.1 g.</p> <p>The reaction temperature affected the reaction conversion considerably. With a flow rate of 100 cm³/min (NTP) at 600 °C a conversion of 42% was achieved. At 700 °C the conversion was almost 100%. Independent of the temperature the CO/CH₄ ratio was equivalent to the equilibrium ratio of the methanation reaction. With a higher <i>n</i>-heptane to catalyst ratio the conversion remained lower. Thus, the amount of inert effected on the conversion. However, the selectivity of steam reforming products was not affected. The total flow rate significantly shifted both the conversion and the product distribution. At a flow rate of 130 cm³/min (NTP) the conversion at 700 °C was only 31.3 % and the product flow contained light hydrocarbons up to hexane. When the total flow rate was reduced (100 cm³/min (NTP)) but the flow of <i>n</i>-heptane was kept constant, the conversion exceeded 80 %. Yet, no hydrocarbons except CH₄ were formed. Higher selectivity was achieved with a GHSV of 1.6-2.1·10⁵ 1/h.</p> <p>According to these studies steam reforming reactions of heavy hydrocarbons have to be performed at temperatures of at least 700 °C in order to prevent catalyst deactivation. In addition, catalyst stability has to be modified e.g. by using alkaline support materials before other experimental studies on steam reforming of heavy hydrocarbons can be performed.</p> | |

Sisällysluettelo

ESIPUHE

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLIT JA LYHENTEET

KIRJALLISUUSOSA

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | JOHDANTO..... | 1 |
| 2 | VEDYN KÄYTTÖKOHEET JA TUOTANTOKAPASITEETTI | 2 |
| 3 | METAANIN HÖYRYREFORMINTI..... | 3 |
| 4 | RASKAIDEN HIILIVETYJEN HÖYRYREFORMINTI..... | 4 |
| 4.1 | LÄHTÖAINEET | 4 |
| 4.1.1 | Alifaattiset hiilivedyt | 6 |
| 4.1.2 | Aromaattiset hiilivedyt | 7 |
| 4.1.3 | Kaupalliset polttoaineet | 7 |
| 4.1.4 | Biomassa..... | 10 |
| 4.2 | REAKTIO-OLOSUhteET | 11 |
| 4.3 | REAKTORIT JA PROSESSIT | 14 |
| 4.3.1 | Putkireaktori | 14 |
| 4.3.2 | Kalvoreaktori | 14 |
| 4.3.3 | Isoterminen höyryreformointi..... | 15 |
| 4.3.4 | Adiabaattinen höyryreformointi | 15 |
| 4.3.5 | Autoterminen reformointi (ATR) | 16 |
| 4.3.6 | Adiabaattinen esireformointi | 17 |
| 4.3.7 | Sisäinen höyryreformointi | 18 |
| 4.3.8 | Sekoittamaton reformointi (UMR) | 19 |
| 4.4 | TUOTTEET | 21 |
| 4.4.1 | Konversio ja selektiivisyys | 22 |
| 4.4.2 | Tuotteen puhdistus ja käyttö polttokennosovellutuksissa..... | 22 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | KINETIIKKA JA MEKANISMI..... | 24 |
| 5.1 | METAANIN HÖYRYREFORMOINNIN KINETIIKKA | 24 |
| 5.2 | RASKAIDEN HIILIVETYJEN HÖYRYREFORMOINTI | 25 |
| 5.3 | KILPAILEVAT REAKTIOT | 30 |
| 6 | HÖYRYREFORMOINNISSA KÄYTETYT KATALYYTIT..... | 31 |
| 6.1 | KATALYYTIN OMINAISUUDET..... | 31 |
| 6.1.1 | Valmistus..... | 32 |
| 6.1.2 | Rakenne | 32 |
| 6.1.3 | Kantajat..... | 33 |
| 6.1.4 | Promoottorit..... | 35 |
| 6.2 | KAUPALLISET KATALYYTIT | 36 |
| 6.3 | NI-KATALYYTIT..... | 38 |
| 6.4 | MUUT VIII-RYHMÄN SIIRTYMÄMETALLIT..... | 38 |
| 6.4.1 | Rh- ja Ru-katalyytit | 39 |
| 6.4.2 | Pt-, Pd- ja Ir-katalyytit..... | 41 |
| 6.4.3 | Patentoidut jalometallikatalyytit..... | 42 |
| 6.5 | EPÄMETALLIKATALYYTIT | 43 |
| 6.5.1 | Zeoliitit | 43 |
| 6.5.2 | Dolomiitit | 44 |
| 6.6 | BI-FUNKTIONAALISET KATALYYTIT | 45 |
| 7 | KATALYYTTEIEN DEAKTIVOITUMINEN..... | 46 |
| 7.1 | MEKAANINEN JA TERMINEN KESTÄVYYS | 46 |
| 7.2 | KOKSAANTUMINEN..... | 46 |
| 7.3 | KOKSIN EHKÄISY | 47 |
| 7.4 | MYRKYTTYMINEN | 48 |
| 7.5 | RIKINKESTÄVÄT HÖYRYREFORMOINTIKATALYYTIT | 50 |

TUTKIMUSOSA

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 8 | MALLIAINEET JA NIIDEN PÄÄREAKTIOT | 53 |
| 9 | TERMODYNAAMINEN TARKASTELU | 54 |
| 9.1 | HÖYRYREFORMOINTIREAKTIOT | 55 |
| 9.1.1 | Adiabaattinen höyryreformointireaktori | 56 |
| 9.1.2 | Autoterminen reformointi (ATR) | 60 |
| 9.1.3 | Adiabaattinen esireformointi | 62 |
| 9.2 | TERMINEN HAJOAMINEN | 66 |
| 10 | LAITTEISTO | 67 |
| 10.1 | REAKTORI | 68 |
| 10.2 | KATALYTTI | 69 |
| 11 | ANALYYSIMENETELMÄ | 69 |
| 11.1 | DB-1 -KOLONNI | 70 |
| 11.2 | PORA PLOT Q -KOLONNI | 70 |
| 11.3 | PAKATTU KOLONNI | 70 |
| 12 | ESIVALMISTELUT | 71 |
| 12.1 | MASSAVIRTAUSSÄÄTIMIEN KALIBROINTI | 71 |
| 12.2 | KAASUKELLON KALIBROINTI | 71 |
| 12.3 | KIEHUTTIMEN TESTAUS | 72 |
| 12.4 | UUNIN LÄMPÖTILAPROFILIN MÄÄRITTÄMINEN | 74 |
| 12.5 | KAASUKROMATOGRAFIEN KALIBROINTI | 75 |
| 12.6 | ESIKOKEET | 78 |
| 13 | HÖYRYREFORMOINTIREAKTION OLOSUHTEIDEN SELVITTÄMINEN | 79 |
| 13.1 | TERMINEN HAJOAMINEN | 79 |
| 13.2 | HÖYRYREFORMOINTIKOKEET | 82 |
| 13.3 | TULOSTEN TARKASTELU JA JOHTOPÄÄTÖKSET | 87 |
| 14 | JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET | 92 |
| 15 | YHTEENVETO | 93 |
| 16 | VIITTEET | 96 |

LIITTEET

Symbolit ja lyhenteet

Symbolit

| | |
|-------------------------|---|
| a, b, c, d | stoikiometriakerroin |
| α, β, γ | parametri |
| A_{sp} | katalyytin ominaispinta-ala (m^2/g) |
| C_p | lämpökapasiteetti ($J/mol\ K$) |
| ΔC_p | lämpökapasiteetin kokonaismuutos ($J/mol\ K$) |
| C_i | komponentin i mooliosuus |
| d_v, d_o | sisä- ja ulkohalkaisija |
| Δ | reaktiossa vapautuva tai sitoutuva lämpömäärä |
| F | moolivirta ($mol/g_{kat}\ s$) |
| ΔG° | Gibbsin energia (kJ/mol) |
| GHSV, LHSV, SV | tilavuusvirtaus katalyyttipedin tilavuutta kohti ($1/h$) |
| ΔH | reaktioentalpia lämpötilassa $25\ ^\circ C$ (kJ/mol) |
| ΔH_v | moolinen höyrystymisentalpia lämpötilassa $25\ ^\circ C$ (kJ/mol) |
| $-\Delta H_c$ | alempi lämpöarvo, standardinen palamisentalpia (kJ/mol) |
| k_i | reaktionopeusvakio (laatu riippuu kineettisestä mallista) |
| K_i | termodynaaminen tasapainovakio |
| m | massa (g) |
| M | molekyyllipaino (g/mol) |
| n | moolimäärä (mol) |
| p, p_i | paine, osapaine (bar, MPa) |
| ppm | pitoisuusyksikkö ($1 \cdot 10^{-6}\ V\%$) |
| r | reaktionopeus ($mol/dm^3\ s$) |
| R | moolinen kaasuvakio ($J/mol\ K$) |
| ρ | tiheys (g/cm^3) |
| ΔT_{adiab} | adiabaattinen lämpötilan muutos ($^\circ C$) |
| T | lämpötila ($^\circ C$ tai K) |
| T_b | kiehumispiste ($^\circ C$) |
| T_c | katalyytin kalsinointilämpötila ($^\circ C$) |
| T_{haj} | katalyytin hajoamislämpötila ($^\circ C$) |

| | |
|-----------------------|--|
| T_{reaktori} | höyryreformointireaktorin lämpötila (°C) |
| V_{huokos} | katalyytin huokostilavuus (cm ³ /g) |
| W_{kat} | katalyytin massa (g) |
| X | konversio (%) |
| * | katalyytin vapaa aktiivinen paikka |
| —* | katalyytin varattu aktiivinen paikka |

Indeksit

| | |
|-----------------|------------------|
| A | adsorptio |
| bz | bentseeni |
| i, o | inside, outside |
| n, m, o | parametri |
| R | pintareaktio |
| x, y, z, x', y' | kokonaisluku > 0 |

Lyhenteet

| | |
|---------------|---|
| ATR | autoterminen reformointi |
| C_xH_y , HV | hiilivety |
| CO_x | hiilen oksidit |
| FID | Flame Ionisation Detector -detektori |
| GC | kaasukromatografi (Gas Chromatograph) |
| HSC | termodynaaminen laskentaohjelma |
| MOFC | Molten Carbon Fuel Cell -polttokenno |
| NO_x | typen oksidit |
| NTP | normaalitila ($T = 0\text{ °C}$, $p = 1,01325\text{ bar}$) |
| PAFC | Phosphoric Acid Fuel Cell -polttokenno |
| PEM | Proton Exchange Membrane -polttokenno |
| PSA | painesekvenssiadsorptio |
| RDS | reaktionopeutta määräävä vaihe (Rate Determining Step) |
| SOFC | Solid Oxide Fuel Cell -polttokenno |
| STR | höyryreformointireaktio |
| TCD | Thermal Conductivity Detector -detektori |
| UMR | sekoittamaton reformointi (Unmixed Reforming) |
| WGS | vesikaasun siirtoreaktio |

KIRJALLISUUSOSA

1 Johdanto

Vedyn käyttöä tulevaisuuden kulkuneuvojen polttoaineena tutkitaan tällä hetkellä erittäin paljon. Kesäkuussa 2002 testattiin USA:ssa DaimlerChryslerin ensimmäistä metanolilla kulkevaa Nocar 5-henkilöautoa, jossa metanolista tuotettiin vetyä polttokennon käyttöön [1]. Autonvalmistajat (mm. Toyota ja DaimlerChrysler) tuovat ensimmäisiä vetykäyttöisiä henkilöautoja markkinoille jo tulevana vuonna [2]. Vedyn tuotannon ja jakelun suhteellisen kalliin hinnan vuoksi eivät puhtaasti vetykäyttöiset henkilöautot ole vielä markkinoilla kilpailukykyisiä [3]. Toistaiseksi käyttöön otetut vetyautot ovat julkisia ajoneuvoja, koska jakeluverkoston vielä puuttuessa polttoaineen jakelu voidaan keskittää ainoastaan huoltopisteisiin.

Vetyautojen etuja ovat mm. sähkömoottorin parempi suorituskyky sekä puhtaammat pakokaasut. Lisäksi vety on öljyyn verrattuna ympäristöystävällisempää sekä tuotannon että liikenteessä sattuvien vuotojen yhteydessä, koska vety leviää ympäristöönsä ja siten myös laimenee nopeasti [3]. Vetyautojen suurimmat ongelmat ovat vedyn turvallinen ja tiivis varastointitapa, varastoinnin tila- ja painorajoitukset sekä polttoaineen jakelusteemi [4]. Lisäksi polttokennot vaativat erittäin puhtaan, jatkuvan vetysyötön, koska mm. rikin yhdisteet ja hiilimonoksidi myrkyttävät matalan lämpötilan polttokennoja [5]. Perinteisten kiinteiden varastointivaihtoehtojen, joissa vety sidotaan esimerkiksi huokoiseen metalliin tai metallihydridiin (NaBH_4), rinnalle ovat nousseet paineistetut kaasut, kryogeeniset nesteet sekä nestemäiset hiilivedyt tai alkoholit, jotka reformoidaan vasta paikan päällä synteetikaasuksi ($\text{CO} + \text{H}_2$) [6].

Nestemäisistä polttoaineista etenkin bensiiniä ja dieseliä on pidetty kulkuneuvojen, autojen ja laivojen hyvänä vetyvarastona. Raskaiden, alifaattisten hiilivetyjen vetytiheys on tilavuuteen nähden erittäin suuri [7], ja niiden varastointi kulkuneuvoihin on turvallisempaa kuin puhtaan vedyn [8]. Lisäksi

kaupallisten polttoaineiden jakelusysteemi on jo olemassa, minkä vuoksi siitä ei aiheudu ylimääräisiä investointikustannuksia.

Bensiinin ja dieselin käytön suurimman ongelman aiheuttavat niiden sisältämät rikkiyhdisteet. Höyryreformoinnissa perinteisesti käytetty Ni-katalyytti myrkyttyy rikin yhdisteistä; samoin PEM- ja PAFC-polttokennot. Katalyytin on lisäksi siedettävä sekä raskaista hiilivedyistä että aromaateista muodostuvaa koksia.

2 Vedyn käyttökohteet ja tuotantokapasiteetti

Teollisuudessa vetyä valmistetaan pääasiassa ammoniakki- ja metanolisynteisiin (51 %), metalliteollisuuteen, raakaöljyjakeiden rikinpoistoon ja jalostukseen sekä kaasumarkkinoille [9,10]. Vedyn kulutus ei ole aiemmin ollut kovin suurta, joten sitä on tuotettu vain pienessä mittakaavassa ($H_2 > 1 \text{ t/d}$). Polttoaineiden laatuvaatimusten tiukentuessa on raakaöljyä jalostettava pidemmälle, jolloin vedyn tuotannon kapasiteettiä on nostettava ja uusia valmistusreittejä kehitettävä.

Vedyn tuottamiseen tarvittava energia saadaan fossiilisista polttoaineista, aurinkoenergiasta sekä esimerkiksi tuuli- tai vesivoimasta [6]. Teollisuudessa, isossa mittakaavassa vetyä on perinteisesti valmistettu fossiilisista polttoaineista metaanin höyryreformoinnilla, hiilivetyjen osittaishapetuksella ja hiilen kaasutuksella [10,11]. Vuonna 1998 vetyä tuotettiin $390 \cdot 10^9 \text{ m}^3/\text{h}$. Sivutuotteena vetyä muodostui $110 \cdot 10^9 \text{ m}^3$. Teollisuudessa metaanin höyryreformointireaktio tapahtuu usein uunilla lämmitetyissä putkireaktoreissa nikkelikatalyytillä. Yhdessä uunissa on 500-600 putkireaktoria, joiden ulkohalkaisija on 100-150 mm ja pituus 10-13 m [12]. Yksittäisen reformerin kapasiteetti on keskimäärin $300000 \text{ m}^3/\text{h}$ [11]. Sovellutuksesta riippuen on syötön lämpötila 450-650 °C ja ulostulon 800-950 °C. Metaanin rinnalle nousseiden raskaiden hiilivetyjen höyryreformoinnista ei toistaiseksi ole teollisia sovellutuksia.

Reformoinnin lisäksi vetyä tuotetaan myös elektrolyysillä (5 %) ja uusiutuvista energialähteistä, kuten bioöljyistä, käyttäen tuuli- ja aurinkovoimasta saatua energiaa, mutta toistaiseksi nämä ympäristöystävällisemmät menetelmät ovat liian kalliita [10]. Maapallon lämpenemisen ja sen seurauksien ehkäisemiseksi on seuraavien vuosikymmenien kuluessa vähennettävä hiilen käyttöä energianlähteenä ja siirryttävä tehokkaampaan vedyn hyödyntämiseen [13]. Polttokennot ovatkin keskeisessä asemassa siirryttäessä hiilestä vety-yhteiskuntaan. Vetyä on pääasiassa käytetty polttokennoissa, joiden kapasiteetti on välillä 50 kW - 1 MW [10]. Polttokennojen käyttö ei kuitenkaan ole lisääntynyt ennusteiden mukaisesti, koska investointi on kallista etenkin, kun on kyse pienen mittakaavan polttokennoista, joita käytetään mm. kulkuneuvoissa (30-50 kW). Pienessä mittakaavassa pyritään toistaiseksi mieluummin edullisiin ja yksinkertaisiin laitteistoihin kuin tehokkuuteen.

3 Metaanin höyryreformointi

Teollisuudessa vetyä tuotetaan pääasiassa maakaasun höyryreformoinnilla, mikä on todettu tehokkaimmaksi ja taloudellisimmaksi tavaksi valmistaa vetyä [5,14,15,16]. Metaanin höyryreformointi on endoterminen tasapainoreaktio, joka etenee seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti tuottaen pääasiassa synteetikaasua, hiilimonoksidia ja vetyä [17]:



Sivureaktion voi tapahtua kuivareformointia



ja vesikaasun siirtoreaktio, joka vaikuttaa tuotevirran tasapainokoostumukseen. Reaktioiden muodostumisentalpiat on laskettu HSC-ohjelmalla [18]. Sivureaktioiden seurauksena tuotevirta koostuu vedystä, hiilimonoksidista, hiili-

dioksidista ja metaanista. Tuotevirran jakauma on riippuvainen mm. vesihöyryn ja metaanin syöttösuhteesta, reaktorin lämpötilasta sekä paineesta.

4 Raskaiden hiilivetyjen höyryreformointi

Raskaiden hiilivetyjen höyryreformoinnista ei vielä ole teollisia sovellutuksia, mutta tutkimus niiden ympärillä on kasvanut viimeisten vuosien aikana huomattavasti. Raskaiden hiilivetyjen höyryreformointi etenee pääasiassa kolmen eri reaktion kautta [17,19]:



Varsinainen höyryreformointireaktio STR (4) on endoterminen tasapainoreaktio, jota seuraa muodostuneen hiilimonoksidin ja vesihöyryn välinen vesikaasun siirtoreaktio WGS (5) sekä hiilimonoksidin ja vedyn välinen metanointireaktio (6). Reaktioiden muodostumisentalpiat on laskettu HSC-ohjelmalla [18]. Tuotejakaumaan voidaan vaikuttaa mm. reaktio-olosuhteilla (T, p) sekä höyryn ja hiilivedyn välisellä syöttösuhteella. Hiilivetyjen höyryreformoinnissa muodostuu vedyn rinnalla hiilen oksideja, jotka on päästöjen vähentämiseksi kerättävä talteen.

4.1 Lähtöaineet

Tulevaisuudessa polttokennojen mahdollisia polttoaineita ovat vedyn ohella etenkin nestemäiset hiilivedyt [4]. Myös maakaasua, metanolia ja etanolia on tutkittu, mutta näiden komponenttien jakelusysteemi, toisin kuin bensiinin ja dieselin, tulisi vaatimaan suuria investointikustannuksia [20]. Puhtaan vedyn käyttöä ei myöskään suosita, koska sen jakelu ja varastointi ovat erittäin ongelmallisia. Taulukossa 1 on vertailtu eri lähtöaineista eri menetelmillä

hyödynnettävissä olevia vedyn sekä sivutuotteena muodostuvan hiilidioksidin määriä.

Taulukko 1. Eri lähtöaineista eri menetelmillä hyödynnettävissä oleva H_2 ja sivutuotteena muodostuva CO_2 [7].

| Varastoitu lähtöaine ja käytetty menetelmä | Kapasiteetti (gH ₂ /l) | CO ₂ /H ₂ -moolisuhde |
|---|-----------------------------------|---|
| Nestemäinen H ₂ | 30...50 | 0 |
| Paineistettu H ₂ | <30 | 0 |
| Hiilinanoputkiin adsorboitu H ₂ | 50 ? | 0 |
| Metallihydridi | 35 | 0 |
| NaBH ₄ vesiliuos (35 p-%) | 78 | 0 |
| Metyylisykloheksaanin dehydraus tolueeniksi | 47 | 0 |
| Metanolin höyryreformointi | 150 | 0,33 |
| Etanolin höyryreformointi* | 200 | 0,33 |
| Hiilivetyjen (C ₇ -C ₁₃) höyryreformointi* | 370 | 0,33 |
| Hiilivetyjen (C ₇) osittaishapetus* | 190 | 0,47 |

* WGS-reaktio on mukana.

Lähtöaineena suositetaan komponentteja, jotka ovat ns. primäärisiä polttoaineita, kuten bensiini ja diesel, joita ei ole tarvinnut valmistaa muista polttoaineista [4]. Metanolin on todettu olevan primäärisistä lähtöaineista kannattavin, mutta sen haittana ovat puuttuvan jakelusysteemin lisäksi myrkyllisyys ja liukoisuus veteen. Toisin kuin fossiiliset polttoaineet voidaan metanoli ja etanoli valmistaa uusiutuvista luonnonvaroista [20].

Bensiini, diesel ja lentopetroli koostuvat lukuisista yhdisteistä, ja niitä saadaan raakaöljyn eri jakeista [4]. Mikään yksittäinen komponentti ei vastaa näitä seoksia, mutta teoriassa korvikkeina voidaan käyttää hypoteettisia hiilivetyjä C_xH_{2x}, joilla on vastaavat ominaisuudet.

Taulukko 2. Hypoteettisten bensiinin, dieselin ja lentopetrolin ominaisuuksia [4].

| Polttoaine | Molekyyli-kaava | M (g/mol) | T _b (°C) | ΔH _v (kJ/mol) | ΔH _c (kJ/mol) | C _p (J/mol K) |
|--------------|---------------------------------------|-----------|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Bensiini | C _{7,14} H _{14,28} | 100 | 100 | 31 | -4270 | 180 |
| Diesel | C _{13,57} H _{27,14} | 190 | 230 | 47 | -8080 | 340 |
| Lentopetroli | C ₁₅ H ₃₀ | 210 | 245 | 50 | -9030 | 370 |

Kirjallisuudesta löytyy eniten tietoa metaanin höyryreformoinnista, mutta synteesikaasun tuotantoa myös pidempiketjuisten hiilivetyjen höyryreformoinnilla on tutkittu peräti 60- ja 70-luvuilta lähtien [21,22].

Aromaattiset hiilivedyt, jotka muodostavat osan bensiinin ja dieselin jakeista, ovat kiinnostavia, sillä ne vaikuttavat höyryreformointikatalyytin koksaantumiseen. Myös biomassan käyttöä, mikä saattaa olla ympäristöystävällisempi vaihtoehto kuin perinteiset fossiiliset polttoaineet, on tarkasteltu. Kun kulkuneuvoissa käytetään vedyn sijasta muita polttoaineita, on niiden rikkipitoisuuksien oltava erittäin pieniä, jottei polttokenno myrkyttyisi.

4.1.1 Alifaattiset hiilivedyt

Alifaattisten hiilivetyjen vetytiheys on suuri, minkä vuoksi ne ovat metaanin rinnalla mielenkiintoisia höyryreformoinnin lähtöaineita. Puhtaat hiilivedyt ovat kuitenkin kalliita, joten niitä käytetään lähinnä tutkimusasteella kaupallisten hiilivetyseosten malliaineina. Malliaineina on käytetty mm. *n*-butaania [19,23], *n*-heksaania [22,24,25], *n*-heptaania [26], *n*-oktaania [27], *n*-dekaania [28] ja *n*-tetradekaania [24,25], jotka vastaavat molekyylikooltaan bensiinin ja dieselin jakeita. Tutkimusten tarkoituksena on ollut tehostaa höyryreformointiprosessia ja löytää sopiva katalyytti, joka toimisi alemmissa lämpötiloissa eikä koksaantuisi pienillä H_2O/C -suhteilla yhtä helposti kuin perinteinen nikkelikatalyytti [19,22,27].

Kevyet hiilivedyt ovat käytännön kannalta hankalia, koska niiden kiehumispisteet ovat alhaisia, minkä vuoksi esimerkiksi *n*-butaani ($T_b = -0,5\text{ °C}$) tarvitsee tiiviin ja paineistetun varastoinnin [29]. Pidempiketjuiset hiilivedyt ovat nestemäisiä huoneenlämpötilassa, mutta niiden aktivoitumisenergiat ovat suuremmat ja ne vaativat suuremman höyrösyötön, jotta höyryreformointireaktio pysyisi stabiilina. Suurempi höyrösyöttö taas lisää energiankulutusta ja kasvattaa laitteiston kokoa.

4.1.2 Aromaattiset hiilivedyt

Aromaattisten hiilivetyjen höyryreformointireaktio on vaativampi kuin alifaattisten hiilivetyjen, koska aktivoitumisenergiat ovat suuremmat [30]. Tämä johtuu aromaattisen renkaan stabiilista rakenteesta. Toisaalta aromaattisten hiilivetyjen on havaittu muodostavan alifaattisia hiilivetyjä enemmän metaania [25]. Mm. bentseenin höyryreformoinnin tuotevirrassa oli, toisin kuin muilla hiilivedyillä, myös metaania ja eteeniä [31]. Metaanin ja eteenin muodostuminen johtuu todennäköisesti hiiliatomien välisistä sidoksista, jotka ovat vahvemmat kuin suoraketjuisilla hiilivedyillä.

Bentseenin ja metyylibentseenin (tolueeni) höyryreformointia on tutkittu VTT:llä Ni-dolomiittikatalyytillä [31]. Kokeita on tehty myös ilman katalyyttiä, jolloin voitiin tutkia termisen hajoamisen vaikutus, joka ei ollut kovin suuri. Tutkimuksissa on polttoaineiden aromaattisten yhdisteiden havaittu edistävän katalyytin koksautumista [17], vaikka ne eivät krakkaudu yhtä helposti kuin alifaattiset hiilivedyt [25].

4.1.3 Kaupalliset polttoaineet

Käytännöllisin vaihtoehto höyryreformoinnin lähtöaineeksi olisivat kaupalliset polttoaineet, koska raskaammat hiilivetyseokset ovat nestemäisiä, ja niitä on helpompi käsitellä kuin vetyä tai metaania [15]. Mikäli bensiinistä tai dieselistä saataisiin vedynlähde polttokennokulkuneuvoihin, saataisiin kulkuneuvojen tehokkuutta parannettua ja liikenteestä aiheutuvia paikallisia NO_x-päästöjä vähennettyä [27]. Verrattuna metaaniin on kaupallisten polttoaineiden höyryreformointi huomattavasti hankalampaa, koska ne sisältävät alifaattisia, aromaattisia sekä syklisiä hiilivetyjä [14].

Höyryreformoinnin sivureaktionä raskaammat hiilivedyt voivat krakkaautua sekä katalyyttisesti että termisesti, koska käytetyn putkireaktorin lämpötila on erittäin korkea 500-800 °C [15]. Reaktorissa voi tapahtua myös polymeroitumista, aromatisoitumista ja vedynsiirtoreaktioita, minkä vuoksi käytetyn katalyytin on hyvä kestää koksautumista. Suurin ongelma kaupallisissa polttoaineissa on niiden molekyylien rikkipitoisuus ja koksavat aromaattiset yhdisteet, minkä

vuoksi katalyytiltä vaaditaan erityisiä ominaisuuksia, aktiivisuutta ja stabiilisuutta. Lisäksi raskaampien hiilivetyjen mahdollisesti sisältämät klooriyhdisteet on poistettava ennen höyryreformointia.

BENSIINI

Bensiini sisältää yli 500 C_3 - C_{12} -hiilivety-yhdistettä [32]. Ilmanpaineessa sen kiehumispiste on välillä 30-220 °C. EU on asettanut bensiinin ja dieselin aromaattisille hiilivedyille sekä rikin yhdisteille maksimipitoisuudet [33]. Taulukossa 3 on esitetty EU:n asettamat bensiinin laatuvaatimukset vuosille 2000 ja 2005.

Taulukko 3. Nykyiset ja vuonna 2005 voimaan tulevat EU:n asettamat bensiinin laatuvaatimukset [33].

| Vuosi | 2000 | 2005 |
|------------------|------|------|
| Rikki (ppm) | 150 | 50 |
| Happi (ppm) | 2,7 | |
| Bentseeni (%) | 1 | |
| Aromaattiset (%) | 42 | 35 |
| Olefiinit (%) | 18 | |

Bensiini polttokennojen vedyn lähteenä on kiinnostava ja ajankohtainen tutkimusala. Ming *et al.* ovat tutkineet bensiinin höyryreformointia kaupallisella bensiinillä (rikkiä 50-300 ppm) ja valmistamalla bensiinin korviketta, joka sisälsi iso-oktaania, tolueenia ja dodekaania [8]. Bensiinin korvikesyöttöön he lisäsivät myös 1000 ppm rikkiä, jolla he testasivat patentoimiensa katalyyttien rikinsietokykyä.

LENTOPETROLI

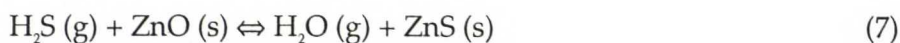
Lentopetrolin hiilivetyjakeet tislautuvat 170-270 °C lämpötilassa; laadusta riippuen jopa niinkin suurella välillä kuin 100-250 °C [32]. Lentopetrolista on noin 20 % aromaattisia hiilivetyjä. Nykyään lentopetrolia (kerosiini) käytetään pääosin lentokoneissa, koska sen leimahduspiste on korkea (38 °C) ja jäätymispiste matala (-47 °C).

Lentopetroli niin kuin muut polttoaineet on helpompi ja turvallisempi kuljettaa kuin kevyemmät hiilivedyt, kuten maakaasu, jolloin höyryreformointia voidaan tehdä muuallakin kuin jalostamon välittömässä läheisyydessä [16]. Keskitisleen hiilivedyillä on kuitenkin suurempi taipumus koksata katalyyttiä. Lentopetroli sisältää 30-55 ppm rikkiä, josta osa voidaan poistaa, mutta täydellinen rikinpoisto aromaattisista yhdisteistä on jo rakenteellisestikin erittäin vaikeaa. Tämän vuoksi tarvitaan myös lentopetrolin höyryreformointiin katalyytti, joka ei myrkyty rikistä.

DIESEL

Dieselissä on bensiiniin ja lentopetroliin verrattuna huomattavasti vähemmän aromaattisia yhdisteitä ja sen hiilivetyjakeet tislautuvat 250-380 °C lämpötilassa [32]. Diesellaatuja on sekä kesä- että talvikäyttöön, henkilöautoihin ja raskaampaan kalustoon, minkä vuoksi eri laatujen koostumukset sekä kiehumis- että jäätymispisteet vaihtelevat suuresti. Laadusta riippuen diesel sisältää rikkiä 10-1000 ppm (EU), jopa 2500-5000 ppm (USA) [34]. EU:n laatuvaatimusten mukaan on dieselin, jonka $T_b = 340$ °C ja tiheys on 825 g/l, tämän hetkinen rikkipitoisuus 350 ppm:stä pudotettava vuoteen 2005 mennessä 50 ppm:n pitoisuuteen [33]. Höyryreformoinnissa, jonka tuotevirta syötetään polttokennoon, käytettyjen polttoaineiden rikkipitoisuuden on kuitenkin oltava alle 0,2-1 ppm, jotta polttokenno- ja reformointikatalyytti eivät myrkyttyisi.

Dieselin käytöstä korkean lämpötilan SOFC- (Solid Oxide Fuel Cell) polttokennogeneeraattoreiden vedyntuottajana on jo vuonna 1997 julkaistu patentti [34]. Prosessin vaiheet on esitetty liitteessä 1 olevassa lohkokaaviossa. Patentoidun dieselin höyryreformointiprosessin yhteydessä on kulkuneuvossa tapahduttava rikinpoistovaihe, jossa rikki poistetaan syötöstä lisäämällä syöttöön vetyä. Rikinpoistossa CoMo-katalyytillä muodostunut H_2S reagoi kiinteän ZnO:n kanssa tuottaen vettä ja kiinteää sinkkisulfidia:



Rikinpoiston jälkeen diesel johdetaan reformeriin ja tuotettu vety erotetaan. Säättämällä syötön H_2O/C -suhdetta voidaan katalyytin deaktivoituminen ehkäistä. Suurin osa erotetusta vedystä syötetään polttokennoon, osa kierrätetään

syöttöön ja osa varastoidaan kiinteään metallihydridiin, josta vety vapautuu alhaisessa paineessa kulkuneuvojen käynnistys- ja sammutusvaiheissa.

Kyseinen prosessi on mielenkiintoinen ja näyttää toimivan ainakin teoriassa. Ennen kuin prosessista saadaan sovellutuksia, vaatii se kuitenkin vielä kehittelyä. Koska raskaiden hiilivetyjen rikinpoisto on erittäin hankalaa, on rikkiyhdisteet käytännöllisintä poistaa jo jalostamolla [35]. Reformerin jälkeiset vedyn erotus- ja puhdistusvaiheet olisi minimoitava ja endotermiseen reformointiin tarvittava lämpö olisi tuotava ulkopuolelta, koska sisäistä lämmöntuottoa ei ole. Mikäli kulkuneuvon lisätään erillinen lämmöntuottaja, voitaisiin samalla energiamäärällä valmistaa vetyä suoraan vedestä, mikä ei täten ole ratkaisu kyseiseen ongelmaan. Höyryreformoinnin konversio ja vedyn selektiivisyys on maksimoitava, jotta tuotevirta olisi mahdollisimman puhdas. Reaktion tarvittava energia olisi tuotettava prosessin sisäisesti esimerkiksi autotermisellä reformoinnilla, jossa höyryreformoinnin rinnalla etenee eksotermisen osittaishapetusreaktio. Dieselin höyryreformointia on tutkittu myös ns. UMR-prosessissa (Unmixed Reforming, s.19), jossa rikinpoisto tapahtuu prosessin aikana ja tarvittava lämpö tuotetaan prosessin sisäisesti [5].

4.1.4 Biomassa

Biomassa uusiutuvana luonnonvarana on ympäristön ja tulevaisuuden kannalta huomioitava vaihtoehto. Biomassan kaasutuksella, jota on tutkittu viimeisten vuosikymmenien aikana, tuotetun vedyn hinta on valitettavasti kolminkertainen maakaasusta reformoituun nähden [36].

Vetyä voidaan tuottaa biomassasta myös nopealla pyrolyysillä, jonka tuote, bioöljy voidaan tämän jälkeen höyryreformoida. Tämä kaksivaiheinen menetelmä olisi myös kilpailukykyinen perinteisten synteetikaasun valmistusprosessien kanssa. Koska bioöljy on helpompi kuljettaa kuin biomassa, voidaan prosessin toinen vaihe tarvittaessa suorittaa eri paikassa [36].

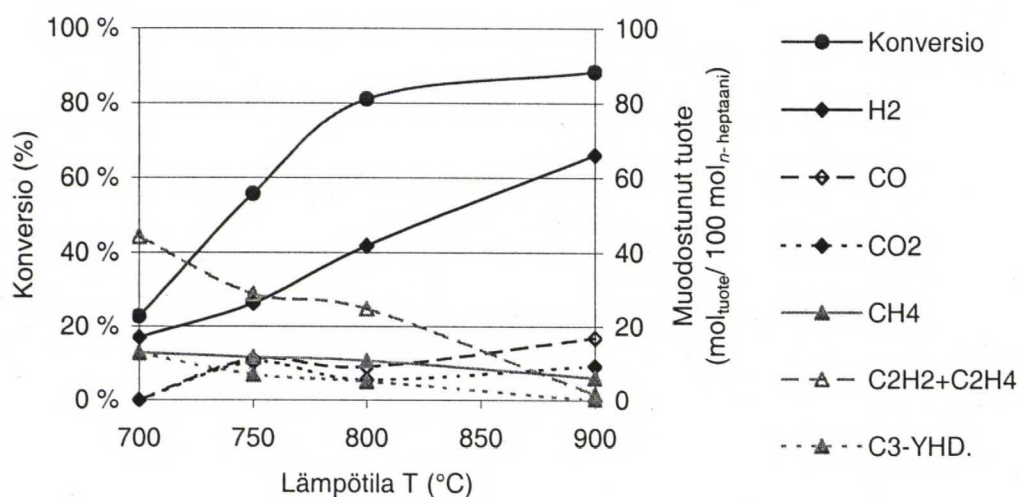
Bioöljy on reaktiivisempaa kuin monet hiilivedyt, koska se sisältää myös hiilen ja hapen välisiä sidoksia, minkä seurauksena katalyytin pinnalla tapahtuu enemmän sivureaktioita ja muodostuu välituotteita. Lisäksi bioöljyn seassa olevat kiintoainejäännökset aiheuttavat tukoksia putkireaktoriin [37]. Bioöljyjen höyryreformoinnissa on nikkelikatalyytillä päästy stoikiometriasta 85 prosenttiseen vetysaantoon. Suhteutettuna biomassaan on tuotetun vedyn määrä kuitenkin vain 12-14 p-% [36]. Vedyn tuottaminen bioöljyistä tuuli- tai aurinkoenergialla on toistaiseksi vielä kallista, minkä vuoksi fossiiliset polttoaineet ovat edelleen ainoa käyttökelpoinen lähtöaine vedyntuotantoon [10].

4.2 Reaktio-olosuhteet

Raskaampien hiilivetyjen höyryreformointi (STR) on endoterminen tasapainoreaktio, joka vaatii korkean, noin 650-850 °C lämpötilan [5]. Koska reaktion edetessä kaasumaisten komponenttien kokonaismolekyylimäärä kasvaa, on reaktio Le Chatelierin periaatteen mukaisesti hyvä suorittaa mahdollisimman alhaisessa paineessa (1 bar). Optimaalisten reaktio-olosuhteiden valintaan vaikuttavat termodynamiikan ja stoikiometrian lisäksi myös koksenmuodostus ja tuotetun synteetikaasun jatkokäsittely, minkä vuoksi STR-prosessit toimivat teollisuudessa usein korkeassa paineessa (27 bar) ja lämpötilassa (800 °C) [12]. Käyttämällä korkeampaa painetta saadaan tilavuutta pienennettyä, jolloin investointikustannukset pienenevät. Korkeasta paineesta johtuvaa konversion laskua taas kompensoidaan nostamalla lämpötilaa ja syöttämällä suhteessa enemmän vesihöyryä reaktoriin. Reaktorin paineella voidaan vaikuttaa myös katalyytin koksautumiseen.

Lämpötilan nostaminen kasvattaa mm. konversiota, ja katalyytistä riippuen, saattaa myös parantaa vedyn selektiivisyyttä. Toisaalta korkeassa lämpötilassa toimivat reaktorit ovat suhteessa tehottomampia, minkä vuoksi alhaisissa lämpötiloissa toimivia, stabiileja katalyyttejä käytetään mieluummin. Myös virtausnopeudet sekä katalyytin määrä että partikkelikoko ovat oleellisia, sillä huokos- ja filmidiffuusiot vaikuttavat reaktionopeuteen [31].

Jos katalyytin aktiivisuus on pieni, saattaa höyryreformoinnin sivureaktiona tapahtua hiilivetyjen krakkautumista. Taralas *et al.* ovat vuonna 1991 tutkineet *n*-heptaanin termistä ja katalyyttistä krakkausta höyryreformoinnin olosuhteissa Ca- ja Mg-oksideilla sekä kalsinoiduilla dolomiiteilla [26]. Tuotevirrasta analysoitiin C₁-C₆-hiilivedyt sekä bentseeni että tolueeni, mutta alkyynejä, raskaampia hiilivetyjä ja aromaatteja ei juurikaan muodostunut. Kun lämpötila nostettiin 700 °C lämpötilasta 900 °C lämpötilaan, kasvoi tuotevirran metaani-, CO- ja CO₂-pitoisuudet, kun vastaavasti isompien hiilivetyjen pitoisuudet pienenevät. Eniten muodostui kuitenkin vetyä, mikä näkyy kuvasta 1.



Kuva 1. *n*-Heptaanin termisen krakkauksen tuotejakauma lämpötilan funktiona, kun syötössä on myös vesihöyryä [26].

Lämpötila vaikuttaa suuresti sekä *n*-heptaanin hajoamiseen että tuotejakaumaan. Jotta *n*-heptaanilla saavutettaisiin riittävän iso konversio ja hyvä selektiivisyys vedyn suhteen, on lämpötilan tulosten perusteella oltava yli 800 °C. Myös katalyytillä, höyrystyksellä ja muodostuneen koksen määrällä on vaikutusta tuotevirtaan.

Aiemmissa tutkimuksissa käytetyt höyryreformoinnin lähtöaineet, reaktioolosuhteet: lämpötila, H₂O/C-suhde, syötön rikkipitoisuus, käytetty reaktori, katalyytit sekä niiden määrät on koottu taulukkoon 4. Kirjallisuudessa mainitut tilavuusvirrat ovat vaihdelleet suuresti ja niitä on eri yksiköiden ja tietojen epäselvyyden sekä puutteen vuoksi ollut vaikea verrata toisiinsa. Osa virtaus-

nopeuksista on ollut suuruusluokkaa 1000-40000 1/h [19,25,30,38,53], mutta pienempiäkin virtauksia (1 1/h) on käytetty [16]. Katalyytin massa suhteutettuna ovat kirjallisuuden tilavuusvirrat laitteiston koosta riippuen olleet välillä 0,001-10,0 1/g_{kat}h. Laitteiston koko vaihteli kirjallisuudessa laboratoriomittakaavasta aina pilot- ja bench-mittakaavaan. Muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta reaktiot on suoritettu ilmanpaineessa.

Taulukko 4. Hiilivetyjen höyryreformoinnin reaktio-olosuhteet.

| Lähtöaine | T _{reaktori} (°C) | H ₂ O/C (mol/mol) | S (ppm) | Reaktori | Katalyytti | W _{kat} (g) | Viite |
|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------|-------------------------------|--|-------------------------|-------|
| Metaani | 420-850 | 2-3 | | putkireaktori | Ni/Al ₂ O ₃ | | [57] |
| | 687-882 | 4,05 | 2300 | isoterminen | Pt, Ir, Pd | 0,5 | [58] |
| Propani | 300-500 | | | putkireaktori | Pt/Rh/Ce | 0,04 | [61] |
| n-Butaani | 450-500 | 3 | - | putkireaktori | Ni,Rh,Ru/Zr | | [19] |
| | 500 | 2 | | | Ni/Ce | | [23] |
| | 500 | 0,5-1,2 | | | Ni/Mo/K | | [56] |
| n-Heksaani | 400-500 | | - | mikrokatal. reaktori | Ni- ja Co- zeoliitteja | 1-12 | [22] |
| n-Heptaani | 700-900 | 1,17 | - | putkireaktori | CaO, MgO ja dolomiittit | | [26] |
| n-Oktaani | 500-700 | 2-5 | | putkireaktori | Pd, Pt, Ni | | [27] |
| i-Oktaani | 500-750 | 0,5-3 | 100 | autoterminen | ICI | 1 | [41] |
| | 650-800 | 3,5-4 | 1000 | mikroreaktori | ITC-2/-3 | 3 | [8] |
| n-Dekaani | 600-700 | 4 | 1 | putkireaktori | Ni/Ce/Zr | 1 | [28] |
| n-Tetra- dekaani | 527-627 | 0,2-1,8 | - | autoterminen putkireaktori | NC100 ICI 46-1 G-56B | | [25] |
| Bentseeni | 750-925 | 2,7 -> | - | putkireaktori | Ni-dolomiitti | 0,1-1 | [31] |
| Tolueeni | 900 | | | | Ni, monoliitti ja dolomiitti | | [54] |
| Bensiini (korvike) | 800 | 4 | 500 | mikrokanava- reaktori | ITC-3 | 3 | [8] |
| Bensiini (kaupal.) | 800 | 6,5 | 50-300 | | ITC-3 | 3 | [8] |
| Lento- petroli | 800 | 3,5 | | virtausreaktori | Ru, Ni /Al ₂ O ₃ | 9,7-9,8 | [16] |
| | 1000->360 | 2,6-4,7 | 3000 | adiabaattinen | patentoitu | 35-100 | [35] |
| | 800 | 2,22-4,08 | 30-55 | kiinteäpeti | ICI 46-1,kalkkikivi | | [50] |
| Diesel | 1000->370 | 3,8 | 2000 | adiabaattinen | patentoitu | 35-100 | [35] |
| Bioöljy | 600-700 | 4,5-7,5 | | benchkoko | G-90C,G-91, ICI 46-1 | 100 | [37] |
| | 850 | 4,6-13 | - | kiinteäpeti | Ni (C11-NK) | | [36] |

4.3 Reaktorit ja prosessit

Raskaiden hiilivetyjen höyryreformointi on vasta tutkimusasteella, joten käytetyt reaktorit ovat usein pienen mittakaavan reaktoreita. Eniten höyryreformointia on tutkittu kvartsilasista valmistetuissa putkireaktoreissa, joissa katalyytti on kiinteänä petinä, mutta myös muita reaktoreita (kalvo-, mikrokanava- ja kierrätysreaktoreita) ja niiden yhdistelmiä on tutkittu mm. vedyn paremman selektiivisyyden ja tehokkaamman prosessin aikaansaamiseksi [5,38,39,40].

4.3.1 Putkireaktori

Koska höyryreformointi on erittäin endoterminen, se vaatii erittäin paljon energiaa. Jos reaktion aikana katalyytti deaktivoituu, ei reaktoria jäähdyttävä endoterminen reaktio pääse enää etenemään, minkä vuoksi reaktoriin voi syntyä kuumia kohtia (HOT SPOT), jotka saattavat vaurioittaa laitteiston materiaaleja. Kyseiset riskitilanteet ja suuret lämpötilan muutokset ovat hallittavissa putkireaktorissa [9]. Putkireaktoria on käytetty isotermisen systeemin lisäksi mm. adiabaattisissa ja autotermisissä prosesseissa, jolloin katalyyttipeti putken sisällä on saatettu jakaa useampaan osaan, joissa eri reaktiot voivat edetä sopivilla katalyyteillä optimilämpötiloissa [25,41].

4.3.2 Kalvoreaktori

Reaktoreita, joissa reagoimattomat hiilivedyt tai välituotteet kierrätetään, on käytetty, kun vedyn saantoa on haluttu parantaa [42]. Kyseisiin reaktoreihin on usein lisätty jokin vedynerotusmenetelmä, esimerkiksi kalvo. Kalvomateriaalina voidaan käyttää huokoisia keraamisia materiaaleja, palladiumia, lasia, polymeerejä ja komposiittimateriaaleja [12]. Korkeissa lämpötiloissa kyseisten kalvojen läpi diffundoituvat myös kevyemmät hiilivedyt ja hiilimonoksidi, minkä vuoksi kaasujen erotus suoritetaan usein vasta reaktorin jälkeen, alemmissa lämpötiloissa.

Kalvoreaktoreita on tutkittu hiilivetyjen höyryreformoinnissa tehokkaamman prosessin aikaansaamiseksi [21]. Kalvoreaktoreissa saavutetaan parempi konversio kuin putkireaktoreissa, koska reaktion edetessä osa tuotteesta poistetaan tuotevirrasta, mikä siirtää tasapainoa tuotteiden puolelle. Reaktio on täten mahdollista suorittaa alemmissa lämpötiloissa, mikä on taloudellisempaa. Ylimääräisiä vedyn erotus- ja puhdistusvaiheita ei kalvoreaktorin jälkeen välttämättä tarvita [10].

4.3.3 Isoterminen höyryreformointi

Teollisuudessa hiilivetyjen höyryreformointi suoritetaan usein isotermisissä reaktoreissa (Fired Tubular Reforming), koska reaktio tarvitsee ulkopuolista energiaa. Suurten lämpöhäviöiden vuoksi käytetään myös laboratoriomittakaavassa isotermisiä reaktoreita. Teollisuudessa tarvittava lämpö tuotetaan polttoaineilla. Jos kapasiteetti on alle 5000 m³/h, riittää reaktoreiden lämmitykseen uuni [43]. Yksittäisen prosessin kapasiteetin kasvaessa (> 100000 m³/h) voidaan isotermisen reaktorin sijaan käyttää kaksivaiheisia tai autotermisiä reaktoreita, jotka ovat tällöin kannattavampia, mikäli hapen hinta on riittävän edullinen.

4.3.4 Adiabaattinen höyryreformointi

Adiabaattisissa reaktoreissa ei reaktorin seinämän läpi tapahdu ulkoista lämmönsiirtoa, minkä vuoksi kyseinen reaktori on sekä taloudellinen että käytännöllinen. Käyttämällä adiabaattista reformeria, ei polttokennolla toimiviin kulkuneuvoihin näin ollen tarvitsisi sijoittaa tilaa vieviä lämmönsiirtimiä. Koska ulkoista lämmönsiirtoa ei ole, tapahtuu reaktorissa adiabaattinen lämpötilan muutos, joka endotermisen höyryreformoinnin edetessä on negatiivinen. Lämpötilan pudotus on suoraan verrannollinen etenevän reaktion reaktioentalpiaan.

Siitä huolimatta, että metaanin höyryreformoinnin (1) reaktioentalpia, joka on 206,2 kJ/mol, on huomattavasti pienempi kuin raskaiden hiilivetyjen reaktioentalpiat, ei metaanin höyryreformointia ole teollisuudessa suoritettu

adiabaattisesti. Myöskään raskaiden hiilivetyjen adiabaattista höyryreformointia ei ole pidetty kannattavana, koska reaktori jäähtyisi ja reaktio hidastuisi liian nopeasti. Adiabaattisista höyryreformointireaktoreista on silti olemassa käytännön sovellutuksia [10,44]. Usein adiabaattisesta reaktorista puhuttaessa tarkoitetaan kuitenkin autotermistä reaktoria tai muita termoneutraaleja reaktoreita, joihin ulkopuolista energiaa ei ole tarvinnut syöttää. Tällöin höyryreformoinnin ohella voi tapahtua muita, eksotermisiä reaktioita, jolloin kokonaisreaktioentalpia sekä reaktorin lämpötilan muutos saadaan huomattavasti pienemmäksi [46].

4.3.5 Autoterminen reformointi (ATR)

Autotermisessä reformoinnissa, johon hiilivedyn ja vesihöyryn lisäksi syötetään happea tai ilmaa, etenee höyryreformoinnin rinnalla eksotermisen osittaishapetusreaktio:



Osittaishapetuksella saavutetaan 35-45 % vetypitoisuus tuotevirrassa, kun taas puhtaalla höyryreformoinnilla päästään noin 70-80 prosenttiin [45]. Yhdistämällä nämä reaktiot voidaan osittaishapetuksesta vapautuva energia hyödyntää endotermisen höyryreformoinnin lämmöntarpeisiin. Optimaalinen tilanne on silloin, kun osittaishapetuksesta vapautuva lämpö on yhtä suuri kuin höyryreformointiin kuluva, jolloin reaktio on termoneutraali. Kun autotermiseen reaktoriin, jossa tapahtuu adiabaattinen reaktio, ei tuoda ulkopuolista lämpöä, on alkulämpötila keskimäärin 1000-1100 °C ja loppulämpötila noin 760 °C. Osittaishapetusreaktiosta vapautuvan lämmön lisäksi hyödytään myös O₂-syötön hapettavasta vaikutuksesta, minkä vuoksi koksi kaasuuntuu katalyytin pinnalta. Autotermisen reaktorin sivureaktioina tapahtuu toisaalta hiilivetyjen palamista, jolloin vedyn tuotanto laskee [12]. Myös muodostuneet CO ja H₂ voivat hapettua:

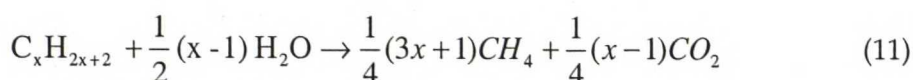


Lisäksi happi saattaa hapettaa katalyytin, joka näin menettää aktiivisuuttaan höyryreformointireaktion suhteen [5]. Tällöin osa syötetyistä hiilivedyistä ja tuotetusta vedystä kuluu katalyytin pelkistykseen.

Autotermistä reformeria käytetään yleensä vain monivaiheisten prosessien yhteydessä, koska investointikustannukset ovat korkeat. Yhdistettynä polttokennoon voitaisiin autotermistä reformeria hyödyntää myös vetykulkuneuvoissa, koska lämmitystarpeesta johtuvia ongelmia ei enää ole [4]. Tuotevirran liian alhainen vetypitoisuus saattaa kuitenkin olla haitaksi polttokennoille.

4.3.6 Adiabaattinen esireformointi

Vedyn saannon parantamiseksi käytetään usein monivaiheisia prosesseja [17], joihin ennen varsinaista reformeria asetetaan adiabaattinen esireformeri. Adiabaattisessa esireformerissa raskaat hiilivedyt konvertoidaan paineistettusti, 500 °C lämpötilassa seuraavan eksotermisen reaktion mukaisesti, tuottaen pääasiassa metaania ja hiilidioksidia [12]:

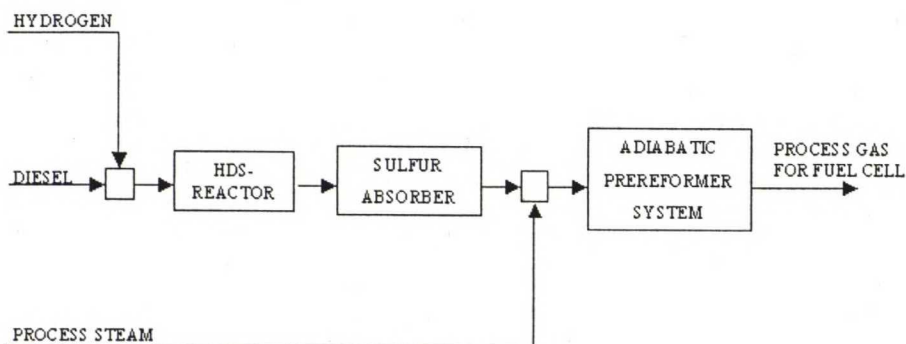


Käyttämällä esireformeria voidaan varsinainen höyryreformointi suorittaa pienemmällä H_2O/C -suhteella tehokkaammin, koska höyryreformerin koksenmuodostus vähenee. Koksen muodostumisen väheneminen saattaa johtua syötön suuresta CO_2 -pitoisuudesta, joka siirtää Boudouardin reaktion tasapainoa hiilimonoksidin suuntaan:



Haldor-Topsøella on tutkittu laboratorio- ja pilot-mittakaavassa (5,3 kg/h) esireformeria, johon on syötetty veden ja polttoaineen (diesel tai lentopetroli) lisäksi myös vetyä [46], jolloin hiilivedyt konvertoituvat höyryn kanssa erittäin aktiivisella katalyytillä metaaniksi, hiilen oksideiksi ja pieniksi määriksi vetyä. Topsøen esireformerissa höyryreformointi tapahtuu 25-30 bar paineessa. Syötön

lämpötila vaihtelee H_2O/C -suhteesta ja hiilivedystä riippuen välillä 350-540 °C. Prosessin lohkokaavio on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Haldor-Topsøen polttoaineen käsittelyprosessin lohkokaavio, jossa ennen adiabaattista esireformeria on kaksivaiheinen rikinpoistoyksikkö.

Maakaasun esireformointi on endoterminen, jolloin reaktorissa tapahtuu lämpötilan pudotus. Bensiinillä Topsøen esireformerin kokonaisreaktio on kuitenkin termoneutraali tai jopa eksoterminen. Haldor-Topsøen esireformerin olosuhteissa koksia ei muodostu, joten katalyytin mahdollinen deaktivointi varsinaisessa höyryreformoinnissa johtuu ainoastaan rikkiyhdisteistä.

Kun adiabaattista esireformeria käytetään raskaiden hiilivetyjen höyryreformoinnissa, pienenevät varsinaisen höyryreformerin lämmöntarve ja koko jopa 20 %, koska mm. vesihöyryä syötetään vähemmän [43]. Esireformeria voidaan käyttää ennen MCFC- (Molten Carbon) tai SOFC-polttokennoissa tapahtuvaa sisäistä reformointia, jolloin polttokennojen syöttö voidaan esilämmittää yli 650 °C lämpötilaan [44].

4.3.7 Sisäinen höyryreformointi

Toistaiseksi höyryreformointiin tarvittavaa lämpöä tuotetaan pääosin polttamalla, mutta kulkuneuvoissa, joiden päästöjä halutaan minimoida, on tarvittavan lämmön tuottaminen mahdollista myös polttokennolla [47]. Sisäinen höyryreformointi tapahtuu polttokennon pinnalla, jolloin muodostunut vety käytetään välittömästi energian tuotantoon. Sisäinen höyryreformointi sopii parhaiten MCFC- tai SOFC-polttokennoihin, joiden käyttölämpötilat ovat niinkin

korkeat kuin 650 ja 800-900 °C [48]. Polttokennot tuottavat sähkön ohella myös lämpöä, jota voidaan hyödyntää sisäisen höyryreformoinnin energiantarpeisiin. Samalla saadaan polttokennoa jäähdytettyä.

Sisäisen höyryreformoinnin etuja ovat mm. pienemmät investointikustannukset, pienempi höyryntarve, isompi hiilivedyn konversio ja tasaisempi lämpötilajakauma, koska vetysyöttö on levittäytynyt tasaisemmin polttokennon pinnalle. Lisäksi kyseiset polttokennot voivat hyödyntää höyryreformoinnissa muodostuvaa hiilimonoksidia [49]. Jos konversio ei ole täydellinen, jää tuotevirtaan laimentavaa vesihöyryä ja hiilivetyä, joita ei välttämättä voida syöttää polttokennoon. SOFC-polttokennon nikkelikeraamisen anodin on kuitenkin havaittu toimivan myös höyryreformoinnin katalyyttinä. Katalyytti ei pidemmän päälle tosin ole kovin stabiili, minkä vuoksi uusia anodimateriaaleja on kehitettävä. Polttokennon katalyytin on hyvän stabiilisuuden lisäksi oltava mm. neutraali muita polttokennon komponentteja kohtaan ja johdettava sähköä. Ni/ZrO₂- ja Ni/CeO₂-katalyytit ovat toistaiseksi sekä kestävyys- että ioninjohtavuuden kannalta osoittautuneet parhaiksi vaihtoehtoiksi [47].

4.3.8 Sekoittamaton reformointi (UMR)

Sekoittamaton reformointi (Unmixed Reforming, UMR) on vuonna 1999 julkaistu pienen mittakaavan höyryreformointiprosessi [5], jonka tuotevirrassa on keskimäärin 70 prosenttia vetyä. Vetyä on tarkoitus valmistaa sähköntuotantoon, sekä rakennusten että kulkuneuvojen käyttöön. Kyseisessä prosessissa katalyytti ei deaktivoitu pitkällä aikavälillä koksen muodostumisen tai rikin yhdisteiden vaikutuksesta, koska regeneroinnin aikana koksi poltetaan pois ja rikkiyhdisteet vapautuvat katalyytistä rikkidioksidina. Kolmivaiheisen prosessin lähtöaineeksi sopivat hiilivedyt maakaasusta aina dieseliin ja lentopetroliin, samoin biokaasut. Höyryreformoinnin aikana hiilivety ja höyry reagoivat katalyytin pinnalla muodostaen vetyä ja hiilen oksideja.

Ni/Al₂O₃-katalyyttipetiin on lisätty hiilidioksidia sitovaa kalsiumoksidia tai dolomiittia, jolloin tasapainoreaktion konversiota ja vedyn selektiivisyyttä saadaan parannettua [5]. Lisäksi CO₂:n ja CaO:n välinen reaktio vapauttaa

lämpöä 1. vaiheen höyryreformoinnin käyttöön. Seuraava vaihe on regenerointivaihe, jossa Ni-katalyytti hapetetaan ilmalla NiO:ksi vapauttaen lämpöä, jolla CaCO_3 muutetaan takaisin CaO :ksi ja CO_2 :ksi, joka saadaan erotettua tuotevirrasta ja kerättyä talteen. Viimeisessä vaiheessa regeneroidaan syötetyn hiilivedyn avulla NiO takaisin metalliksi, mikä vapauttaa lämpöä höyryreformointiin. Vaiheet etenevät syklissä seuraavien reaktioiden mukaisesti:

Höyryreformointivaihe (metaanille):



1. regenerointivaihe ilmalla:



2. regenerointivaihe syötetyllä polttoaineella:



Poistamalla reaktorista muodostuvia tuotteita saadaan UMR-prosessissa termodynamiikan rajoittaman reaktion tasapainoa siirrettyä eteenpäin. Koska kemiallinen potentiaali siirtyy reaktioilta toiselle, saadaan lämpöhäviöt pienemmiksi ja siten pienen mittakaavan muuten suhteellisen kallis prosessi tehokkaammaksi.

4.4 Tuotteet

Käytetty lähtöaine (C_xH_y) vaikuttaa tuotejakaumaan. Varsinkin aromaattisilla hiilivedyillä tapahtuu höyryreformoinnin aikana useita rinnakkaisia reaktioita, joista syntyy mm. metaania, joka reagoi vedyn kanssa edelleen kevyiksi hiilivedyiksi [31]. Höyryreformoinnin tuotevirran kaasufaasin koostumus, jossa on keskimäärin 70 % vetyä ja loput CO:a, CO_2 :a sekä mahdollisesti CH_4 :a, määräytyy kuitenkin vesikaasun siirtoreaktion tasapainosta [31].

Myös reaktio-olosuhteet vaikuttavat tuotevirtaan. Autotermisessä reaktorissa vedyn ja hiilimonoksidin määrä kasvaa lämpötilaa nostamalla, kun taas hiilidioksidin ja metaanin pitoisuudet pienenevät [41]. Pienillä virtausnopeuksilla saavutetaan suurempi vety- ja CO_2 -pitoisuus, kun taas isommilla virtauksilla hiilimonoksidin muodostuminen lisääntyy. Höyryn syöttösuhteen kasvattaminen parantaa vedyn lisäksi hiilidioksidin ja pienentää hiilimonoksidin ja metaanin määriä. Hapen syötöllä voidaan autotermisessä reaktorissa säätää rinnakkaisten osittaishapetuksen ja höyryreformointireaktion välistä suhdetta, mikä vaikuttaa tuotejakaumaan.

Hiilivetyjen katalyyttisessä krakkauksessa, joka suoritettiin vastaavissa olosuhteissa kuin STR (myös vettä lisättiin), muodostui synteetikaasun lisäksi muita hiilivetyä ($C_2 \rightarrow$). Tämä viittaisi siihen, että myös höyryreformoinnissa, kun lämpötilat ovat korkeita, krakkaustuotteet olisivat mahdollisia. Julkaistuja tutkimustuloksia tarkasteltaessa huomattiin, että suurin osa tuloksista oli analysoitu vain kuivasta kaasuvirrasta, joka oli jo erotettu sekä vesihöyrystä että 'reagoimatta jääneistä' hiilivedyistä [16,26,50]. Hiilivetyjä ei oltu tutkittu tarkemmin, joten niiden seassa saattoi olla myös krakkaustuotteita. Toisaalta raskaammista hiilivedyistä, kuten dieselistä, on myös onnistuttu tuottamaan synteetikaasua ilman isompien hiilivetyjen muodostumista [10]. Tuotevirran kuivauksen yhteydessä poistuu osa vetymolekyyleistä, mikä heikentää tulosten, etenkin vetytaseiden luotettavuutta. Koska tasapainovakiot höyryreformointireaktioille, vesikaasun siirtoreaktiolle ja koksenmuodostukselle ovat tiedossa, voidaan tuotevirran paine, lämpötila ja koostumus laskea, kun syötön H/C- ja O/C-atomisuhteet tiedetään [47].

4.4.1 Konversio ja selektiivisyys

Koska höyryreformointireaktiot ovat tasapainon rajoittamia, ei konversio voi termodynaamisesti olla täydellinen. Konversion on kuitenkin oltava korkea ja käytetyn katalyytin erittäin selektiivinen, jotta prosessista saadaan sekä mahdollisimman yksinkertainen että tehokas. Reaktion konversioon ja selektiivisyyteen vaikuttavat oleellisesti reaktiolämpötila, katalyytin määrä ja aktiivisuus. Lämpötilan noustessa on konversion huomattu paranevan, mutta selektiivisyyden vedyn suhteen toisinaan heikentyvän [8], minkä vuoksi höyryreformointireaktion olosuhteet on optimoitava.

Myös vesikaasun siirtoreaktio vaikuttaa tuotteiden selektiivisyyteen, koska reaktio on erittäin nopea. Matalissa lämpötiloissa WGS:n tuotevirran tasapainokoostumus on CO_2 :n ja korkeissa lämpötiloissa CO :n puolella. Simell *et al.* tekemien kokeiden perusteella on Ni-dolomiittikatalyytillä höyryreformoidun bentseenin tuotevirrassa yli 800 °C lämpötiloissa kuitenkin muodostunut enemmän hiilidioksidi kuin hiilimonoksidia [31]. Katalyytin määrä ei vaikuttanut tuotevirran koostumukseen, mutta tulosten perusteella oli höyryreformoinnin päätuote kyseisellä katalyytillä CO_2 . Lisäksi reaktiossa muodostui sivutuotteena metaania ja eteeniä. Koska vetyä ei voida tuottaa täysin puhtaasti, on tuotevirta usein puhdistettava, jotta vetyä voitaisiin käyttää edelleen.

4.4.2 Tuotteen puhdistus ja käyttö polttokennosovellutuksissa

Mikäli höyryreformoinnin tuotevirta on tarkoitus syöttää polttokennoon, on tuotevirran oltava erittäin puhdasta. Vedyn lisäksi polttokennot pystyvät hyödyntämään metaania, mutta mm. hiilimonoksidi ja rikkiyhdisteet ovat joillekin polttokennoille, kuten PEM-polttokennolle, myrkkyä. Myöskään kevyitä hiilivetyjä ($\text{C}_2 \rightarrow$) ei voida syöttää polttokennoon.

Taulukko 5. Höyryreformoinnilla tuotetun kaasuvirran komponenttien pitoisuusrajat ja merkitys polttokennoissa [48,49].

| Polttokenno | Katalyytti | H ₂ | CO | CH ₄ | CO ₂ &H ₂ O | S (H ₂ S& COS) |
|-------------|---|----------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| PAFC | Pt | polttoaine | myrkky (> 0,5 p-%) | laimennin | laimennin | myrkky (> 50 ppm) |
| MCFC | Ni-Cr/ Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ | polttoaine | polttoaine | laimennin | laimennin | myrkky (> 0,5 ppm) |
| SOFC | Ni/ Y ₂ O ₃ /ZrO ₂ | polttoaine | polttoaine | polttoaine sis. reformoinnissa | laimennin | myrkky (> 1,0 ppm) |
| PEM | Pt Pt-Ru | polttoaine | myrkky (> 10 ppm) | laimennin | laimennin | myrkky (Pt: > 1 ppm) (Pt-Ru: > 10 ppm) |

Prosessiin voidaan liittää vedynerotin (kalvo tai adsorptio), mikä mahdollistaa dieselin tai bensiinin käytön polttokennokulkuneuvoissa [42]. Vedyn välitön erotus höyryreformoinnin ja vesikaasun siirtoreaktion tuoteseoksesta siirtää lisäksi reaktiotasapainoa tuotteiden suuntaan. Erotetut tuotteet voidaan kierrättää takaisin höyryreformerin syöttöön.

Vedyn puhdistus kalvoerotuksen jälkeen voidaan tehdä hapettamalla, jolloin hiilimonoksidista muodostuu hiilidioksidia. Suurin osa hiilidioksidista voidaan poistaa K₂CO₃-pesulla ja loput hiilimonoksidista ja hiilidioksidista voidaan metanoida nikkelikatalyytillä reaktion (6) ja seuraavan reaktion mukaisesti [4]:



Vety voidaan erottaa myös painesekvenssiadsorptiolla (PSA), jolloin vedyn puhtaudeksi saadaan jopa 99,99 % [9,14]. Toisaalta PSA vaatii korkean varustetason sekä hankalan prosessinohjauksen ja erotettu vety on korkeapaineista [34]. Myöskään kulkuneuvojen käynnistys- ja sammutus-ongelmat eivät ratkeaisi tällä menetelmällä.

5 Kinetiikka ja mekanismi

Hiilivetyjen höyryreformointia on tutkittu paljon metaanin höyryreformointireaktion avulla. Reaktioiden mekanismeista ja kinetiikasta on kehitetty useita eri malleja, mutta mitään yhtenäistä mallia ei toistaiseksi ole esitetty.

5.1 Metaanin höyryreformoinnin kinetiikka

Metaanin höyryreformointia on pidetty Langmuir-Hinshelwoodin -mekanismin mukaisena ensimmäisen kertaluvun reaktiona ja metaanin adsorption on oletettu olevan reaktionopeutta määräävä vaihe [17,21,47]. Metaanin höyryreformoinnille on esitetty seuraava mekanismi, jossa tapahtuvat sekä metaanin STR (20, 21 ja 22) että WGS (23 ja 24) [51 s.51]:



missä $*$ = katalyytin vapaa aktiivinen paikka ja

$-*$ = katalyytin varattu aktiivinen paikka.

Monimutkaisempiakin malleja, jotka toimisivat laajemmalla lämpötila-alueella kuin 500-800 °C, on kehitelty, mutta niiden luotettavuus on hieman kyseenalainen, sillä reaktionopeuden on lämpötilan ja lähtöaineen lisäksi huomattu riippuvan mm. käytetystä katalyytistä [47].

Ni-katalyytillä vesihöyry reagoi nikkelin kanssa muodostaen NiO:a, jolloin vapautuu vetyä. Metaani dissosioituu ja reagoi vedestä vapautuneen O⁻-ionin kanssa muodostaen hiilimonoksidia ja vetyä seuraavien reaktioiden mukaisesti:



Höyryreformoinnin kinetiikkaan vaikuttavat lämpötila, paine, syöttösuhde, katalyytti, kantaja ja valmistustapa sekä partikkelikoko, sillä sisäisen diffuusion on havaittu vaikuttavan reaktionopeuteen. Myös ulkoinen konsentraatio-gradientti on huomioitava. Nikkelikatalyytillä tapahtuvalle höyryreformoinnille on esitetty yleinen reaktionopeusyhtälö [17]:

$$r = k_a (p_{\text{CH}_4})^m (p_{\text{H}_2\text{O}})^n (p_{\text{H}_2})^o, \quad (27)$$

missä r = reaktionopeus ($\text{mol}/\text{dm}^3 \text{ s}$),

k_a = reaktionopeusvakio ja

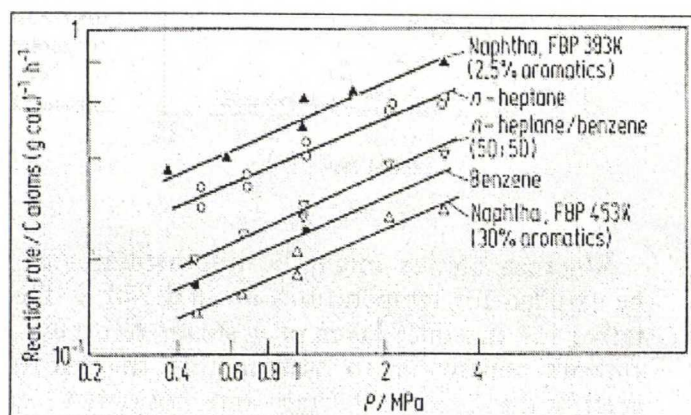
p_i = komponentin i osapaine (bar).

Parametreihin m , n ja o vaikuttavat katalyytti, reaktiolämpötila ja -paine sekä käytetty hiilivety. Metaanin höyryreformoinnissa parametrit ovat $m = 1$, $n = -1$ ja $o = 0$. Ni/MgO-katalyytillä, 450-550 °C lämpötilassa ja 5-30 bar paineessa, on kyseisten parametrien n -heptaanille kerrottu olevan $m = 0,6$, $n = -0,1$ ja $o = 0,2$ [17].

5.2 Raskaiden hiilivetyjen höyryreformointi

Hiilivetyjen reaktiivisuudet riippuvat reaktiolämpötilasta ja käytetystä aktiivisesta metallista [51]. Alifaattisten hiilivetyjen reaktiivisuus laskee hiilivetyketjun pidentyessä, sillä C-C -sidosten määrä kasvaa. Alifaattisilla hiilivedyillä aktivoitumisenergiat ovat kuitenkin pienemmät kuin aromaattisilla hiilivedyillä [26], koska suoraketjuisten hiiliatomien väliset sidokset katkeavat huomattavasti aromaattisen renkaan sidoksia helpommin. Aromaattiset

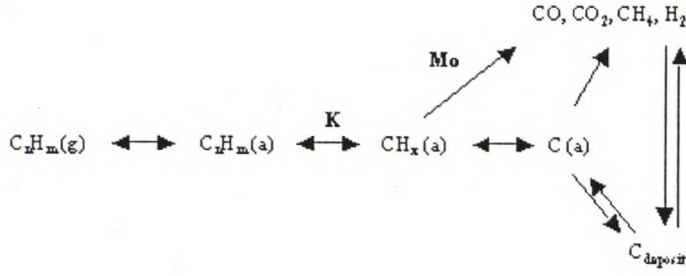
yhdisteet vaikuttavatkin polttoaineen reaktiivisuuteen heikentävästi, mikä voidaan havaita kuvassa 3 esitetyistä tutkimustuloksista.



Kuva 3. Aromaattisten yhdisteiden pitoisuuden ja komponenttien kiehumispisteiden vaikutus polttoaineen reaktiivisuuteen Ni/MgO-katalyytillä (4,5 mm x 4,5 mm), kun $H_2O/C = 4$ mol/mol ja $p_{H_2O}/p_{H_2} = 20$ [51 s.49].

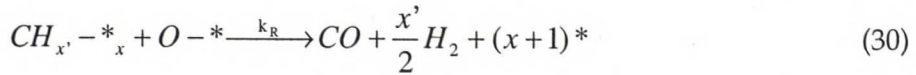
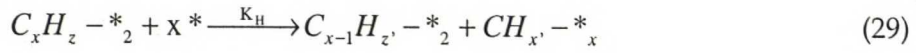
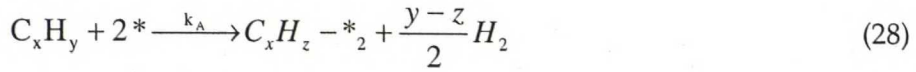
Syötön aromaattisten yhdisteiden pitoisuus vaikuttaa heikentävästi etenkin Ni/MgO-Al₂O₃-katalyytin aktiivisuuteen [17], mikä saattaa johtua siitä, että aromaattiset yhdisteet eivät välttämättä hajoa kokonaan, jolloin ne eivät vapaudu hiilimonoksidina kaasufaasiin, vaan muodostavat koksia katalyytin pinnalle. Aktivoitumisenergioihin vaikuttavat mm. huokosdiffuusio ja lämmönsiirtovastus, mutta reaktion kertalukua ne eivät muuta [51].

C-C -sidosten katkeamista pidetään reaktionopeutta määräävänä vaiheena, mutta kinetiikassa mekanismi on esitetty kaksivaiheisena; ensin hiilivety adsorboituu irreversiibelisti katalyytin kahdelle aktiiviselle paikalle, mitä seuraa pintareaktio [17,51]. Välivaiheiden aikana muodostuu kaksoissidoksia ja tapahtuu hajoamista, mutta päätuotteiksi saadaan vetyä ja CO:ta. Borowiecki *et al.* ovat artikkelissaan vuonna 2002 esittäneet mekanismin, joka kuvaa hiilivetyjen höyryreformointireaktion ja hajoamisen eri vaiheita K/Mo-katalyytin pinnalla [56]. Kaaviossa on huomioitu myös koksen muodostuminen.



Kuva 4. Höyryreformoinnin aikana tapahtuva hiilivetyjen hajoamismekanismi K/Mo-katalyytillä [56].

Rostrup-Nielsen on esittänyt raskaampien hiilivetyjen reaktiomekanismin eri vaiheet, joissa hiilivedyn on oletettu adsorboituvan nikkelikatalyytin kaksoispaikoille irreversiibelisti [51], minkä vuoksi katalyytin pinnalta vapautuu ainoastaan C_1 -yhdisteitä, jotka reagoivat kantajalle adsorboituneen vesihöyryn kanssa. Raskaampien hiilivetyjen höyryreformointi tapahtuu seuraavan mekanismin mukaisesti [51]:



missä k_i = mekanismin eri vaiheiden reaktionopeusvakiot,

K_i = tasapainovakiot,

$*$ = katalyytin vapaa aktiivinen paikka,

$- *_{-x}$ = x kpl käytettyjä aktiivisia paikkoja ja

x, y, z, x' ja z' vastaavat kokonaislukuja > 0.

Käyttämällä Langmuirin mallia ja olettamalla C_xH_z - *_2 -pitoisuus pieneksi saadaan hiilivetyjen reaktionopeudelle seuraava lauseke [51]:

$$r = \frac{k_A p_{C_xH_y}}{\left[1 + \frac{nk_A}{k_R K_W} \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} p_{C_xH_y} + K_W \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + \sqrt{K_H p_{H_2}} \right]^{2x}}, \quad (33)$$

missä n, m = kokonaislukuja > 1 ja

p_i = osapaine (MPa).

Höyryreformointireaktion reaktionopeusvakiolle k [mol/(g_{kat}·s)] on n -heksaanilla määritetty seuraava lauseke [21]:

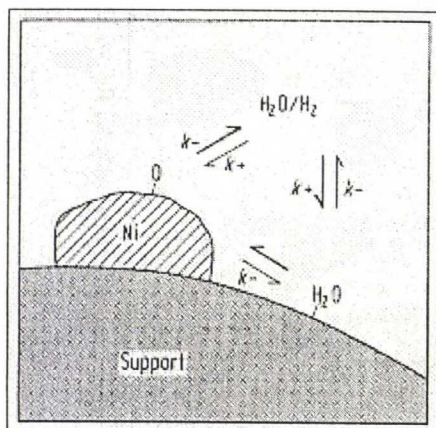
$$k = F \cdot \ln \left[\frac{1}{1-X} \right], \quad (34)$$

missä F = n -heksaanin moolivirta (mol/g_{kat}·s) ja

X = konversio (%).

Jos reaktionopeusvakiin lauseke voidaan yleistää, on höyryreformointireaktio 1. kertalukua käytetyn hiilivedyn suhteen.

Koska vesihöyry voi adsorboitua myös suoraan nikkelille, kuten reaktioissa (25) ja (26) nähtiin, ei K_W ole todellinen tasapainovakio. Vakio K_W vastaakin lähinnä kuvassa 5 esitettyä stationääritilaa. Veden dissosioituminen kantajalle saa vahvistusta myös muista tutkimuksista, joissa kantajana on käytetty mm. Ce_2O_3 ja maa-alkalioksida [30,31]. Koska vesihöyry adsorboituu kantajalle, vaikuttaa myös kantaja reaktion nopeuteen.



Kuva 5. Vesihöyryn ja katalyytin välinen vuorovaikutus, jonka stationääritilaa kuvataan vakiolla K_w [51 s.55].

Aromaattisten hiilivetyjen hajoamismekanismi poikkeaa alifaattisten hiilivetyjen mekanismista. Jotta rengas saadaan avattua, on bentseenin sitouduttava kahteen aktiiviseen kohtaan. Simell *et al.* ovat kokeilleet bentseenille eri adsorptio- ja reaktiomekanismeja (mm. Eley-Rideal -mekanismia, jossa bentseeni reagoi kaasufaasista) [31]. Reaktiota määrävän vaiheen (RDS) havaittiin olevan riippuvainen käytetystä mallista. Dolomiittikatalyyteillä vastasi Langmuir-Hinshelwoodin mukainen malli, jossa single-site -adsorptio oli nopeutta määrävä vaihe, parhaiten bentseenin höyryreformoinnista saatuja koetuloksia:

$$-r_{1,A} = \frac{k_1 C_{bz}}{1 + K_{H_2} C_{H_2} + K_{H_2O} C_{H_2O}}, \quad (35)$$

missä $-r_{1,A}$ = bentseenin höyryreformoinnin reaktionopeus ($\text{mol}/\text{dm}^3 \text{ s}$), kun adsorptio on reaktionopeutta määrävä vaihe,

k_1 = reaktionopeusvakio,

K_i = tasapainovakiot ja

C_i = komponentin i mooliosuus (mol).

Myös malli, jossa aromaattisen renkaan avautuminen oli nopeutta määrävä vaihe, vastasi hyvin koetuloksia, mutta kyseinen malli oli huomattavasti monimutkaisempi. Veden oletettiin dissosioituvan H^+ - ja OH^- -ioneiksi

adsorboituessa maa-alkalioksidikantajalle, kuten alifaattisten hiilivetyjen höyryreformoinnissakin. Mallit toimivat luotettavasti kuitenkin vain tietyissä olosuhteissa. Koska hiilipitoisuus katalyytin pinnalla oli huomattavasti aktiivisten keskusten määrää pienempi, ei CO adsorboitunut dolomiittikatalyytin pinnalle, vaan vapautui muodostuttuaan välittömästi kaasufaasiin [31]. Myöskään CO₂:n ei huomattu vaikuttavan bentseenin hajoamiseen. Vety todennäköisesti kuitenkin inhiboi bentseenin hajoamista adsorboituessaan metallioksidoille.

Vesikaasun siirtoreaktio on osa höyryreformointiprosessia. STR sekä WGS tapahtuvat kuitenkin erillisissä aktiivisissa kohdissa. Molemmat reaktiot ovat reversiibeileitä ja erittäin nopeita, minkä vuoksi ne asettuvat usein termodynaamiseen tasapainoon [47]. Etenkin korkeissa lämpötiloissa, kuten höyryreformointireaktioissa, on vesikaasun siirtoreaktio erittäin nopea, minkä vuoksi sitä on vaikea seurata [51].

5.3 Kilpailevat reaktiot

Koska höyryreformointi suoritetaan usein korkeissa lämpötiloissa, on erittäin todennäköistä, että sivureaktiona tapahtuu myös termistä krakkausta etenkin, kun höyryreformointikatalyytti ei ole riittävän aktiivinen. Krakkaustuotteita, C₂-C₅-hiilivetyjä onkin löydetty, kun *n*-heksaania on höyryreformoitu zeoliiteilla [21]. *n*-Heksaania isommilla alkaaneilla on lisäksi havaittu Ce₂O₃-katalyytillä höyryreformoinnin sivureaktiona muodostavan sykloheksaania, joka reagoi edelleen bentseeniksi [30].

Höyryreformoinnissa tapahtuu useita rinnakkaisia reaktioita, jotka raskaammilla hiilivedyillä ovat irreversiibeilejä [17]. Pääreaktiosta syntyy joko CO:a ja H₂:a tai CO₂:a ja H₂:a. Riippuen katalyytistä voi reaktorissa tapahtua myös höyryalkylointia, hydrokrakkausta, hydrodealkylointia, termistä krakkausta ja kocsinmuodostusta sekä tasapainoreaktioita, kuten WGS, kuivareformointi ja metanointi. Kirjallisuudesta on toisaalta löytynyt myös tietoa, jonka mukaan raskaammat hiilivedyt (alifaattiset) pilkkoutuvat suoraan C₁-yhdisteiksi, jolloin sivureaktioina ovat ainoastaan WGS, kocsinmuodostus sekä mahdollinen metanointi [17]. Tällöin käytetyn katalyytin on täytynyt ollut erittäin aktiivinen.

6 Höyryreformoinnissa käytetyt katalyytit

Höyryreformoinnissa käytetään heterogeenisiä katalyyttejä, joissa aktiivinen komponentti, jokin metalli, on sidottu keraamiseen kantajaan. Alkuaineiden jaksollisen järjestelmän VIII-ryhmän metallien (Ni, Rh, Ru, Pt ja Pd) on havaittu katalysoivan höyryreformointireaktioita parhaiten [52]. Monilla metalleilla on ollut niin hyvä aktiivisuus, että höyryreformoinnin tuotevirrassa on saavutettu lähes tasapainokoostumus [51]. Epämetallikatalyytit eivät ole osoittaneet yhtä suurta aktiivisuutta, minkä vuoksi ne eivät ole kaupallistuneet [10].

Raskaammat hiilivedyt muodostavat koksia, joka helposti deaktivoi katalyytin. Lisäksi raskaampien hiilivetyjen syötössä, polttoaineissa, on usein mukana katalyyttimyrkkyjä, kuten rikin yhdisteitä. Raskaiden hiilivetyjen reaktiot ovat muutenkin monimutkaisempia kuin metaanin. Nestemäisten hiilivetyjen höyryreformoinnissa on katalyytin katkottava C-H -sidosten lisäksi kahden hiilen välisiä sidoksia, minkä vuoksi katalyytin ominaisuuksilta vaaditaan enemmän. Metaanin ja raskaampien hiilivetyjen höyryreformoinnin eroja onkin tutkittu jo 70-luvulla, jotta katalyytiltä vaadittavat ominaisuudet tarkentuisivat [21]. Myös uusia katalyyttivaihtoehtoja on etsitty.

6.1 Katalyytin ominaisuudet

Katalyytiltä vaaditaan höyryreformoinnissa ennen kaikkea hyvää aktiivisuutta sekä mekaanista että termistä kestävyyttä, sillä lämpötila voi olla jopa 450-950 °C ja paine voi nousta aina 30 bariin asti [10,17]. Jos aktiivisuus on liian pieni, saattaa näin vaativissa olosuhteissa tapahtua sivureaktiota, kuten termistä hajoamista. Korkeissa lämpötiloissa aktiivisuus ja selektiivisyys ovat yleensä paremmat, mutta katalyytin stabiilisuus on heikompi [27]. Reaktio-olosuhteiden lisäksi katalyytin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa valmistustavalla, käytetyillä kantajamateriaaleilla ja promoottoreilla.

6.1.1 Valmistus

Suurin osa höyryreformointikatalyyteistä (esimerkiksi Ni, Co, Rh) valmistetaan impregnoimalla suolaliuoksesta kantajamateriaalin pinnalle ohut kerros aktiivista metallia [17]. Impregnoimalla saadaan valmistettua stabiileja katalyyttejä, joita voidaan käyttää korkeissa lämpötiloissa. Isommat metallipitoisuudet (15 p-%) saadaan kuitenkin tuotettua saostamalla.

Saostamalla valmistetut katalyytit ovat aktiivisempia kuin impregnoimalla valmistetut, koska aktiivisten keskusten pitoisuus on suurempi [17]. Toisaalta saostamalla valmistettujen katalyyttien stabiilisuus ei ole yhtä hyvä vaativissa olosuhteissa. Saostuksessa metallioksidit (esim. NiO ja CoO), kantaja (esim. ZrO₂) ja mahdolliset promoottorit sekoitetaan keskenään. Katalyytit kalsinoidaan, puristetaan ja pilkotaan halutun kokoiseksi partikkeleiksi. Valmistustavan lisäksi katalyytin aktiivisuuteen, selektiivisyyteen ja koksinsietokykyyn voidaan vaikuttaa mm. kalsinointilämpötilalla. Mitä alhaisempaa kalsinointilämpötilaa (< 600 °C) on käytetty, sitä paremmat ominaisuudet Ni/Al₂O₃-katalyytillä on saavutettu [53]. Ennen varsinaista käyttöä on metallikatalyytit aktivoitava pelkistämällä.

6.1.2 Rakenne

Katalyytin aktiivisuus on riippuvainen katalyytin ulkopinta-alasta, minkä vuoksi katalyyttipartikkelin muoto täytyy optimoida siten, että putkireaktorin paine-ero ei nouse liian suureksi. Tämän vuoksi on katalyyttipelletin ulkohalkaisijan ja tyhjäosuuden oltava mahdollisimman suuria varsinkin, kun virtausnopeudet ovat isoja [10,51]. Tyhjäosuutta saadaan kasvatettua, kun katalyytistä tehdään renkaan muotoinen.

Isoilla partikkeleilla katalyyttien käyttö on suhteellisen tehotonta, koska konversio tapahtuu jo partikkelin ulkopinnalla [51]. Tavallisen höyryreformointireaktion nopeutta määräävä vaihe on täten ulkoinen aineensiirto [10]. Myös katalyytin aktiivisuudella, jota tarvittaessa saadaan parannettua pienentämällä partikkelin ulkohalkaisijaa, on vaikutusta reaktion nopeuteen [51].

Dolomiittikatalyytillä, kun partikkelin halkaisija on yli 0,35 mm, vaikuttaa sisäinen diffuusio höyryreformointireaktion konversioon. Reaktio ei täten aina tapahdu katalyytin ulkopinnalla, vaan on käytetystä katalyytistä riippuvainen [31]. Filmidiffuusiolla ei vastaavaa partikkelikoon vaikutusta ole havaittu.

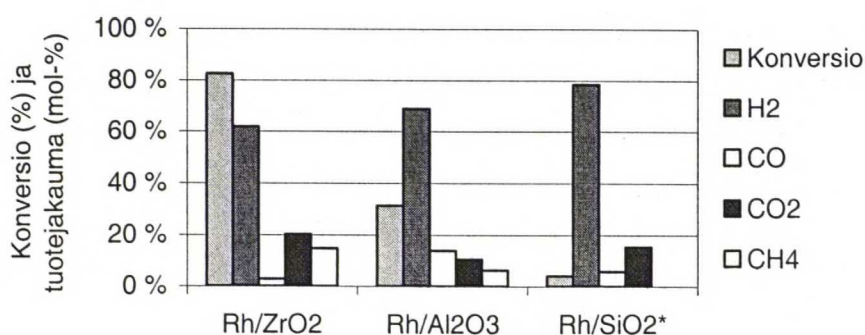
Jos kaasun halutaan virtaavan katalyyttipartikkelin läpi, voidaan kantajaan tehdä sopiva huokoisuus esimerkiksi suoloilla, jotka jälkeempään liuotetaan pois. Kantaja voidaan valmistaa myös puristetuista tai sintratuista keraamisista kuiduista [35]. Pienet partikkelit kuitenkin tukkivat huokoset herkästi, minkä vuoksi perinteisten kantajien tilalla on käytetty myös monoliittia, vaahtoja tai katalysoitujia, metallisia kennostoja [10]. Nikkelimonoliitti- ja nikkeli-dolomiittikatalyyttejä on testattu mm. tolueenin höyryreformoinnissa 900 °C lämpötilassa [54]. Tutkituilla katalyytillä saavutettiin lähes tasapainokoostumus eikä katalyytin H_2S -deaktivoitumista havaittu kyseisissä olosuhteissa, mikä osoittaa monoliittien olevan hyviä katalyyttirakenteita. Myös spinellirakenteisista katalyyteistä on valmistettu rikinkestäviä katalyyttejä [55].

6.1.3 Kantajat

Kantajamateriaali vaikuttaa katalyytin ominaisuuksiin, aktiivisuuteen ja selektiivisyyteen [19]. Kantajamateriaali valitaan usein katalyytin halutun pinta-alan, huokoisuuden, mekaanisten ominaisuuksien ja tarvittavan stabiilisuuden perusteella [47]. Perinteisiä nikkelikatalyytin kantajamateriaaleja ovat CaAl_2O_4 ja MgO , jotka ovat kestäviä mutta koksautuvat raskaampien hiilivetyjen höyryreformointireaktioissa [30]. Myös $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ja MgAl_2O_4 kuuluvat stabiileihin kantajiin, joita käytetään erityisesti korkeissa lämpötiloissa [47]. Tällöin katalyytin spesifinen aktiivisuus on kuitenkin usein huono. Kantajamateriaalit, joilla on iso pinta-ala, kuten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintrautuvat usein jo 500 °C lämpötilassa, mitä korkea höyryn osapaine vielä nopeuttaa [51].

Kuvaajassa 6 on esitetty kantajamateriaalin vaikutus Rh-katalyytin aktiivisuuteen ja selektiivisyyteen. SiO_2 -kantajalla *n*-butaanin konversio on muihin kantajiin verrattuna erittäin huono. Piidioksidin tiedetään höyrystyvän korkeissa lämpötiloissa ja sakkautuvan muualle laitteistoon, mikäli katalyytin seassa ei ole

emäksisiä komponentteja. Toisaalta myös emäksiset promoottorit irtoavat katalyytistä lämpötilan noustessa ja saattavat muodostaa hydroksideja, jotka rikkovat katalyytin ja syövyttävät reaktoria [51].



Kuva 6. Katalyytin kantajamateriaalin vaikutus *n*-butaanin konversioon ja höyryreformoinnin tuotejakaumaan kaasufaasissa, kun $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3\text{ mol/mol}$ ja LHSV $40000/\text{h}$ ($\cdot 10000/\text{h}$) [19].

Kantajamateriaalilla voidaan vaikuttaa tuotevirran tuotejakaumaan. Kuten kuvaajasta 6 voidaan havaita, muodostuu ZrO_2 -kantajalla metaania ja hiilidioksidia enemmän kuin hiilimonoksidia, kun taas Al_2O_3 -kantajalla hiilimonoksidia syntyy enemmän. Sama johtopäätös voidaan vetää kuvaajissa 7 ja 8 (s.40) esitetyistä tuloksista.

Kantajamateriaalin tiedetään vaikuttavan mm. vesihöyryn adsorboitumiseen, jolla taas on suuri merkitys höyryreformoinnin kinetiikassa [17]. Kantajan ensisijainen tarkoitus on pilkkoa vesimolekyylit ja kuljettaa muodostuneet happiatomit aktiivisiin kohtiin [30]. Ce_2O_3 -kantajan on havaittu toimivan näin, minkä vuoksi se parantaa nestemäisten hiilivetyjen höyryreformointikatalyyttien aktiivisuutta toisin kuin inertit metallioksidit. Kun katalyytin aktiivisuutta saadaan muilla keinoilla parannettua, voidaan kallista jalometallia käyttää vähemmän.

Ce_2O_3 -katalyyteillä on myös ideaaliset ominaisuudet autotermiseen reaktoriin, jossa tarvitaan sekä hapettavia, STR- ja WGS-katalyyttejä, mutta sovellutuksia kyseisissä yhteyksissä Ce_2O_3 -katalyytistä ei toistaiseksi vielä ole [30].

6.1.4 Promoottorit

Katalyyttiin voidaan termisen ja mekaanisen kestävyys sekä aktiivisuuden parantamiseksi lisätä promoottoreita, kuten La_2O_3 , ZrO_2 , CaO , SrO ja MoO_3 [17,35,56]. MoO_3 -promoottorilla (< 0,5 p-%) on Ni-katalyytin selektiivisyyttä saatu parannettua [56]. La_2O_3 -promoottorilla on taas koksen määrää saatu pienennettyä ja nikkelikiteiden dispersiota parannettua. Lisäksi La_2O_3 -promoottorilla voidaan neutralisoida liian happamia kohtia [53]. Myös kromilla, joka ehkäisee koksen ja rikkiyhdisteiden aiheuttamaa deaktivoitumista, on nikkelikatalyytin elinikää saatu pidennettyä [53]. Kromin, kuten muidenkin promoottoreiden, määrä on optimoitava. Vaikka kromin lisäyksellä on katalyytin stabiilisuutta saatu parannettua, on suuremmilla kromipitoisuuksilla (> 5 p-%) koksipitoisuuden havaittu kasvavan ja konversion pienenevän.

Maa-alkalimetallioksidien lisäyksen tiedetään pienentävän nikkelikatalyytin kiteiden kokoa, mikä johtaa sekä parempaan aktiivisuuteen että stabiilisuuteen ja parantaa vesihöyryn adsorboitumiskapasiteettia [57]. $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -suhde katalyytin pinnalla saattaa olla jopa isompi kuin kaasufaasissa. Emäksiset komponentit, kuten MgO ja K_2O , parantavat myös rikinsietokykyä ja ehkäisevät koksen muodostusta vaikuttamalla nimenomaan vesihöyryn adsorboitumiseen, joka tehostaa hiilen kaasutusta [51]. Myös emäksisiä komponentteja lisättäessä on tavoiteltava optimaalista pitoisuutta, sillä liian iso pitoisuus aiheuttaa konversion pienenemisen ($\text{MgO} > 15 \text{ p-\%}$) [53]. Aktivoitumisenergiaa emäksiset komponentit eivät kuitenkaan muuta toisin kuin esimerkiksi kupari [51]. Kuparin ja hopean lisäyksen tiedetään mm. helpottavan kaupallisten katalyyttien aktivoimista, joka on suoritettava ennen käyttöönottoa [17,58]. Haldor-Topsøe on impregnoinut Ni-katalyytille myös 0,01-30 p-% kultaa, mikä 450-500 °C lämpötiloissa ehkäisi koksen muodostumista katalyytin pinnalle [59]. Jaksollisen järjestelmän IB-ryhmän metallien on kuitenkin huomattu heikentävän nikkelikatalyytin aktiivisuutta [51].

6.2 Kaupalliset katalyytit

Kaupalliset höyryreformointikatalyytit ovat pääasiassa nikkelikatalyyttejä, vaikka jalometalleista valmistetut ovat usein aktiivisempia. Kaupallisissa prosesseissa nikkeliä käytetäänkin lähinnä sen edullisuuden vuoksi. Aktiivisuuden parantamiseksi Ni-katalyytteihin lisätään usein oksidipromootoreita, jotka ehkäisevät koksenmuodostusta [51]. Tunnetuimpia katalyyttivalmistajia ovat Haldor-Topsøe, ICI ja Süd-Chemie.

Kaupallisten katalyyttien Ni-pitoisuus on usein optimoitu noin 15 painoprosenttiin [51]. Katalyytin aktiivinen pinta-ala kasvaa, kun nikkelpitoisuutta nostetaan. Liian suuri nikkelimäärä pienentää aktiivisten paikkojen dispersiota ja siten myös niiden käyttöastetta [53]. Kantajamateriaalin, joka on usein $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO tai MgAl_2O_4 , valintaan vaikuttavat mm. reaktiolämpötila ja höyryn osapaine [51].

Höyryreformointikatalyytit on ennen käyttöä aktivoitava pelkistämällä. Teollisuudessa katalyytit pelkistetään syöttämällä reaktoriin höyryä ja hiilivetyjä, jotka krakkautuvat korkeissa lämpötiloissa tuottaen vetyä pelkistykseen [51]. Teollisuudessa käytettyjä kaupallisia höyryreformointikatalyyttejä on koottu taulukkoon 6, ja kaupallisten höyryreformointikatalyyttien fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 7.

Süd-Chemien patentoimat höyryreformointikatalyytit K-1 ja K-2 (taulukko 7), jotka on valmistettu kaupallisista TiO_2 ja La_2O_3 tai ZrO_2 katalyyteistä impregnoimalla niihin 0,3 p-% platinaa, ehkäisevät koksen muodostumista [60].

Taulukko 6. Teollisuudessa käytettyjen kaupallisten höyryreformointi-katalyyttien koostumuksia ja valmistajat [17,25,51 s.31].

| Nimi | Syöttö | Komponentit (p-%) | | | | | | | | | Valmistaja |
|--------|-----------|-------------------|--------------------------------|--------|--------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------|
| | | NiO | Al ₂ O ₃ | MgO | CaO | MgAl ₂ O ₄ | CaAl ₂ O ₄ | SiO ₂ | ZrO ₂ | K ₂ O | |
| G-90B | metaani | 11 | | | | | 89 | | | | Süd-Chemie |
| 46-1 | bensiini | 22(21) | 26(29) | 11(13) | 13(13) | | | 16(14) | | 7(7) | ICI |
| 46-4 | arom. | 11 | 77 | | 12 | | | | 0,3 | | ICI |
| 57-3 | metaani | 12 | 78 | - | 10 | | | (0,1) | | | ICI |
| RKS-1 | metaani | 15 | | | | 85 | | (0,1) | | | Topsoe |
| R67 | metaani | 15 | | | | 85 | | (0,1) | | | Topsoe |
| RKNR | bensiini | 34 | 12 | 54 | | | | | | | Topsoe |
| C-11-9 | metaani | 11-20 | | | | | | | | | UCI |
| G-56 | kevyet HV | 15-25 | | | | | | | | | UCI |
| G-90 | kevyet HV | 7-15 | | | | | | | | | UCI |
| CRG B | bensiini | 79 | 20-21 | | | | | | | 0,75-3,3 | BGC |
| NC-100 | | 6,4-7,6 | | | | | | | 93 | | Norton |
| G-56-B | metaani | 30,8 | 59,9 | 7,0 | | | | 0,9 | | | Girdler |

* Arvot ovat kahdesta eri viitteestä. Jälkimmäisessä katalyytissä on mukana 3,0 p- % Fe₂O₃.

Taulukko 7. Kaupallisten höyryreformointikatalyyttien fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia [25,60].

| Katalyytti | Aktiivinen metalli (p-%) | Kantaja (p- %) | A _{sp} (m ² /g) | T _{haj} (°C) | Koko (mm) | ρ (g/cm ³) | V _{huokos} (cm ³ /g) | Valmistaja |
|------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------|------------------------|--|------------|
| K-1 | Pt (0,3) | TiO ₂ (88) | 35 | | 4,5 X 4,5 | 1,35 | 0,12 | Süd-Chemie |
| | | La ₂ O ₃ (10) | | | | | | |
| K-2 | Pt (0,3) | TiO ₂ (88) | 37 | | 4,5 X 4,5 | 1,40 | 0,13 | Süd-Chemie |
| | | ZrO ₂ (10) | | | | | | |
| 46-1 | Ni (22) | Al ₂ O ₃ (29) | 11 | 1093 | 17,5 X 6,4 | 1,15 | | ICI |
| | | SiO ₂ (14), CaO (13) | | | X 7,9 | | | |
| | | MgO (13), K ₂ O (7) | | | | | | |
| 46-4 | Ni (11) | Al ₂ O ₃ (77) | 14 | 1093 | 17,5 X 6,4 | 0,99 | | ICI |
| | | CaO (12) | | | X 7,9 | | | |
| R67GR | Ni (15) | MgAl ₂ O ₄ | 25 | | 0,3-0,5 | | | Topsoe |
| | | -spinelli (85) | | | | | | |
| NC-100 | Ni (7) | ZrO ₂ (93) | 1 | 1454 | 12,7 | 1,04 | | Norton |
| G-56-B | Ni (31) | Al ₂ O ₃ (60) | 13 | 1371 | 3,2 | 1,44 | | Girdler |
| | | MgO (7) | | | | | | |

6.3 Ni-katalyytti

Nikkeli on yleisin höyryreformoinnissa käytetty katalyytti [5]. Aktiivinen nikkeli on levitettyinä huokoisen kantajamateriaalin pinnalle. Etenkin metaanin höyryreformoinnissa käytetään Ni/Al₂O₃-katalyyttejä, joiden nikkelpitoisuus on jopa yli 15 p-% [21]. Nikkelikatalyytillä päästään nopeasti reaktiotasapainoon, minkä lisäksi se on todettu aktiivisimmaksi katalyytiksi vedyn suhteen [54].

Ni/Al₂O₃-katalyytin nikkelpitoisuuden vaikutusta katalyytin aktiivisuuteen on tutkittu mm. *n*-oktaanin osittaishapetus- ja höyryreformointireaktioilla [27,53]. Katalyytin aktiivisuus kasvaa Ni-pitoisuuden funktiona aina 5 p-%:iin asti, minkä jälkeen reaktionopeus pysyy lähes vakiona. Kun Ni-pitoisuus ylittää 15 p-%, katalyytin aktiivisuus heikkenee [53]. Vedyn ja CO:n selektiivisyydet kasvavat nikkelin 15 p-%:iin asti, minkä jälkeen aktiivisuuden lisäksi myös selektiivisyys lähtee laskuun. Nikkelipitoisuuden kasvaessa lisääntyy reaktion edetessä myös koksen määrä, mutta katalyytin massan häviäminen vähenee. Vaikka hyvän katalyytin massa ei saisi pienentyä, havaittiin kyseisissä tutkimuksissa mm. TiO₂-promoottorin johtavan katalyytin massan häviämiseen.

Höyryreformointikatalyytin aktiivinen metalli on yleensä VIII-ryhmän siirtymämetalleja, joiden käyttömahdollisuuksia nikkelin korvikkeena on tutkittu [51]. Katalyyttien ominaisuuksien lisäksi on testattu myös eri kantajia ja promootoreita, joilla katalyyteistä saadaan mahdollisimman aktiivisia ja stabiileja.

6.4 Muut VIII-ryhmän siirtymämetallit

Nikkelin lisäksi VIII-ryhmään siirtymämetalleihin kuuluvat Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir ja Pt. Koska rikkiyhdisteet myrkyttävät perinteisen Ni-katalyytin, on höyryreformointikatalyyttiä yritetty muokata stabiilimmaksi vaihtamalla nikkeli toiseen aktiiviseen metalliin [16]. Mielenkiintoisimpia metalleja ovat olleet Ru, Rh, Pt, Pd ja Ir [16,19,35], koska jalometallit on havaittu erittäin aktiivisiksi ja stabiileiksi matalan lämpötilan katalyyteiksi [27]. Jalometallit on havaittu myös

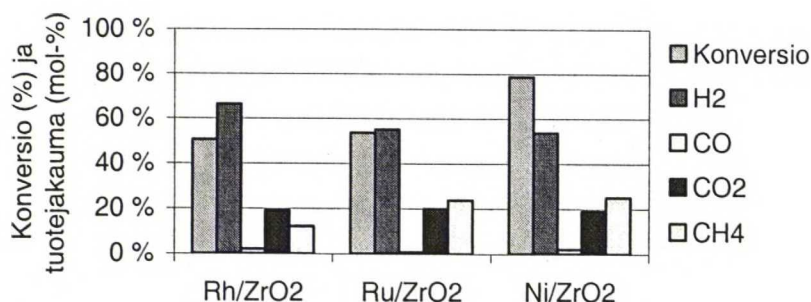
käytännöllisemmiksi, koska katalyytin pelkistäminen ei merkittävästi vaikuta katalyytin aktiivisuuteen.

VIII-ryhmän metalleista on myös rautaa ja kobolttia tutkittu jonkin verran [51]. Koboltti (Co) on todettu hyväksi muttei yhtä tehokkaaksi katalyytiksi kuin nikkeli [17]. Todennäköisesti koboltti hapettuu höyryreformoinnin reaktioolosuhteissa. Ni/Co-yhdistelmäkatalyytin stabiilisuus on kuitenkin ollut parempi ja aktiivisuus yhtä hyvä kuin nikkelillä [51]. Oleellisinta katalyyttitutkimuksissa on löytää sopivan hintainen mutta aktiivisempi ja stabiilimpi katalyytti kuin nikkeli.

6.4.1 Rh- ja Ru-katalyytit

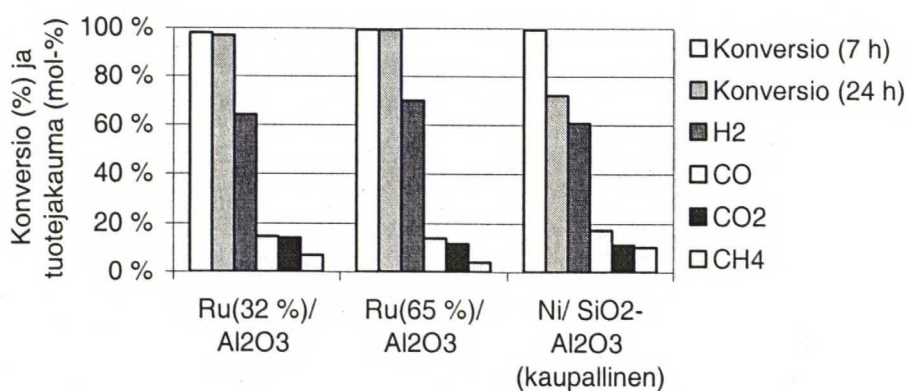
VIII-ryhmän metalleista rodium ja rutenium on todettu kymmenen kertaa aktiivisemmaksi kuin nikkeli, platina tai palladium [51]. Rodium on kaikista aktiivisin höyryreformointikatalyytti [61], mutta höyryreformoinnin ohella se katalysoi myös aromatisoitumista, mikä pienentää vedyn selektiivisyyttä. Autotermiseen reaktioon rodiumkatalyytti ei kuitenkaan sovellu. Niin kauan, kun reaktiossa on mukana happea, ei rodium katalysoi höyryreformointireaktiota, mikä on havaittu mm. Pt/Rh-kaksoismetallikatalyytillä propaanilla tehdyissä kokeissa [61].

Rodiumin koksinsietokykyä, selektiivisyyttä ja aktiivisuutta miedommissa lämpötiloissa on tutkittu mm. *n*-butaanin höyryreformoinnilla [19]. Kuvaajassa 7 on rodiumin aktiivisuutta ja selektiivisyyttä verrattu ruteniumiin ja kaupalliseen nikkelikatalyyttiin. Ru- ja Rh-katalyyteillä on ZrO₂-kantajalla saavutettu matalissa lämpötiloissa huomattavia aktiivisuuksia. Kaupallisella Ni-katalyytillä koksen muodostuminen aiheutti tukoksen reaktorissa, minkä vuoksi kuvaajan 7 tulokset ovat Ru- ja Rh-katalyytillä 5 tunnin ja Ni-katalyytillä jo 4 tunnin ajon jälkeen.



Kuva 7. *n*-Butaanin konversio ja tuotejakauma olosuhteissa 1 atm, 450 °C, H₂O/C = 3 mol/mol ja SV = 40000/h [19].

Ruteniumia on tutkittu myös koksaavien keskitisleen hiilivetyjen höyryreformoinnissa CeO₂/Al₂O₃-kantajilla [16]. Rutenium on stabiilisuuden ja aktiivisuuden lisäksi todettu myös hieman selektiivisemmäksi kuin kaupallinen Ni-katalyytti, kuten kuvaajasta 8 voidaan havaita. Ru-katalyytin aktiivisten paikkojen lukumäärän lisäksi myös katalyytin valmistustavalla ja lisätyillä promoottoreilla (CeO₂, Y₂O₃ tai La₂O₃) on ollut vaikutusta sekä konversioon että tuotevirran selektiivisyyteen. Ruteniumin haittapuolena on kuitenkin sen oksidien korkea höyrynpaine, minkä vuoksi rutenium höyrystyy helposti katalyytin pinnalta. Ruteniumin stabiilisuus onkin todettu huonommaksi kuin rodiumin [52]. Kuten kuvaajista voidaan havaita, ei aktiivisella metallilla voida merkittävästi vaikuttaa tuotevirran CO/CO₂-suhteeseen.



Kuva 8. Lentopetrolin konversio 7 ja 24 tunnin sekä tuotejakauma 24 tunnin jälkeen olosuhteissa 800 °C, H₂O/C = 3,5 mol/mol ja virtausnopeudella 10 cm³/h [16].

6.4.2 Pt-, Pd- ja Ir-katalyytit

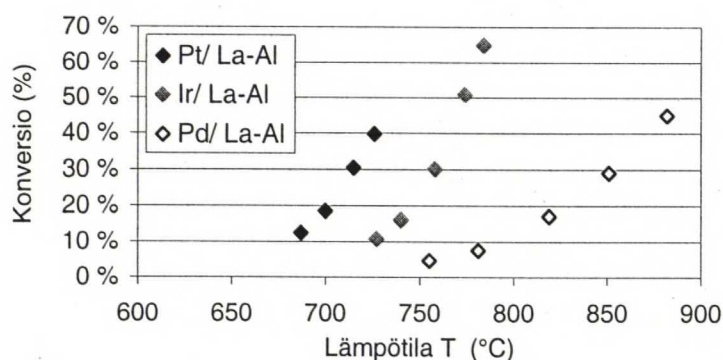
Nikkeli on korvattu myös platinalla, palladiumilla ja iridiumilla, jotka ovat erittäin aktiivisia ja rikinkestäviä mutta kalliita metalleja [35]. Platinan aktiivisuutta höyryreformointireaktiolla ei kuitenkaan ole havaittu yhtä hyväksi kuin rodiumilla, mutta hapetusreaktioissa, autotermisessä reaktorissa, platinan aktiivisuus on ollut hyvä [61]. Vesikaasun siirtoreaktiolla platina on todettu jopa seitsemän kertaa aktiivisemmaksi kuin rodium, joten platinakatalyytillä on suuri vaikutus tuotevirran CO/CO₂-suhteeseen. Platinalla ja palladiumilla onkin saavutettu parhaimmat selektiivisyydet höyryreformointireaktioissa, mutta myös rodiumin selektiivisyyttä on saatu parannettua Rh-kiteiden jakauman muutoksilla [51].

Platinan ja palladiumin aktiivisuudet ja selektiivisyydet ovat keskenään lähes yhtä hyvät ja alhaisissa lämpötiloissa parempia kuin epäjaloilla metalleilla [27]. Toisin kuin palladium reagoi platina höyryreformointireaktiossa muodostuvan CO:n ja veden kanssa menettäen samalla aktiivisuuttaan. Stabiilimpi palladium onkin todettu erittäin hyväksi höyryreformointikatalyytiksi etenkin autotermiseen reformointiin. Aiemmin tehtyjen Süd-Chemien tutkimusten perusteella platina on kuitenkin osoittautunut palladiumia aktiivisemmaksi [60]. Lisäksi palladiumin ja nikkelin tiedetään katalysoivan Boudouardin reaktiota (12), joka muodostaa hiiltä katalyytin pinnalle [52]. Iridiumilla ei ole havaittu vastaavaa koksen muodostumista ja deaktivoitumista.

Ni-katalyyttejä ja -yhdistelmäkatalyytillä, jossa Ni/Al₂O₃-katalyyttiin oltiin lisätty palladiumia, on testattu mm. korkeissa lämpötiloissa [27]. Muokatuilla katalyyteillä saavutettiin jalometalleja paremmat aktiivisuudet ja selektiivisyydet, ja tuotevirrassa oli jopa 70 % vetyä. Pd/Ni-katalyyttiä voidaankin Yanhuin ja Diyongin mukaan pitää jopa ideaalisena hiilivetyjen höyryreformointikatalyyttinä [27].

6.4.3 Patentoidut jalometallikatalyytit

Süd-Chemie on jo vuonna 1986 patentoinut höyryreformointikatalyyttejä, jotka ehkäisevät koksenmuodostusta. Katalyyttien aktiivinen metalli oli VIII-ryhmän jalometalli (Rh, Pt, Pd, Ir) tai näiden seos, joka oli sidottu kuumuutta kestäväan $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ -kantajaan tai kantajaan, jonka pinnalla oli kyseisiä metallioksiedeja. Oksidikantajaan oli lisäksi impregnoituna 1-20 p-% ZrO_2 - tai La_2O_3 -promootoreita, jotka paransivat aktiivisuutta [60]. Platina oli kyseisessä tutkimuksessa osoittautunut aktiivisimmaksi. Kuten kuvaajasta 9 voidaan havaita, oli vastaava metaanin konversio kuin iridiumilla ja palladiumilla saavutettu platinalla huomattavasti alemmissa lämpötiloissa. Tutkittujen katalyyttien aktiivisuuksia on vaikea verrata suoraan nikkelikatalyyttiin, koska sekä lähtöaine, katalyyttien määrä, kantaja että lämpötila olivat muuttuvia parametreja.



Kuva 9. Lämpötilan vaikutus metaanin konversioon eri katalyyteillä [58].

Myös Cable *et al.* ovat vuonna 2001 patentoineet kyseisiä metalleja sisältävän rikinkestävän katalyytin, jolla voidaan höyryreformoida sekä kaasumaisia että nestemäisiä hiilivetyjä, kuten mm. dieseliä ja lentopetrolia [35].

6.5 Epämetallikatalyytit

Epämetallikatalyyttien käyttöä on testattu raskaiden hiilivetyjen höyryreformoinnissa, koska epämetallikatalyytit eivät reagoi syöttöön jääneen rikin kanssa eivätkä näin ollen myrkyty [51]. Kalsiumoksidia on käytetty höyryreformointikatalyyttinä, mutta koska aktiivisuus oli niin heikko, tapahtui sivureaktiona vaativissa olosuhteissa krakkausta, jolloin C_1 -tuotteiden selektiivisyys jäi erittäin alhaiseksi.

6.5.1 Zeoliitit

Zeoliitin rakenne on verkkomainen ja pinta-alaa, jolla reaktio voi tapahtua, on paljon. Zeoliitit ovat happamia kantajia, jotka happamuudellaan edistävät hiilivetyjen C-C -sidosten pilkkoutumista mutta koksautuvat helposti. Kantajan happamuuden tiedetään myös parantavan aktiivisen metallin dispersiota, mikä vastaavasti parantaa katalyytin aktiivisuutta [52]. Koska zeoliitit eivät itsessään ole kovin aktiivisia höyryreformointikatalyyttejä, on niiden hyviä ominaisuuksia pyritty hyödyntämään yhdistämällä niitä aktiivisiin metalleihin.

Brooks on vuonna 1970 tutkinut *n*-heksaanin höyryreformointia Ni- ja Co-zeoliittikatalyyteillä [21]. Reaktio-olosuhteet olivat 400-500 °C ja 1 bar. Ioninvaihdolla valmistettu hyvin dispergoitunut Ni-katalyytti oli erittäin aktiivinen. Co-katalyytillä oli myös hyvä aktiivisuus, mutta se deaktivoitui nopeasti, koska höyry todennäköisesti toimi hapettimena. Mordeniitti- (MOR) ja faujiitti- (FAU) zeoliiteilla, joiden Ni-pitoisuus oli alle 4 p-% saavutettiin parhaimmat spesifiset aktiivisuudet. Katalyytin selektiivisyyteen ei kantajan vaihto näyttänyt vaikuttavan. Käyttämällä perinteisen alumiinioksidikantajan, jolla oli isompi Ni-pitoisuus, tilalla zeoliitteja on raskaiden hiilivetyjen höyryreformoinnissa pienemmällä nikkelimäärällä saavutettu suurempi spesifinen aktiivisuus [21]. Myös koksen muodostuminen oli zeoliiteilla vähäisempää. Zeoliitteja ei niiden heikon stabiilisuuden ja aktiivisuuden vuoksi ole tutkittu paljon, mutta vuonna 1987 jätetyssä patentissa mainitaan zeoliittien olevan rikinkestäviä [58].

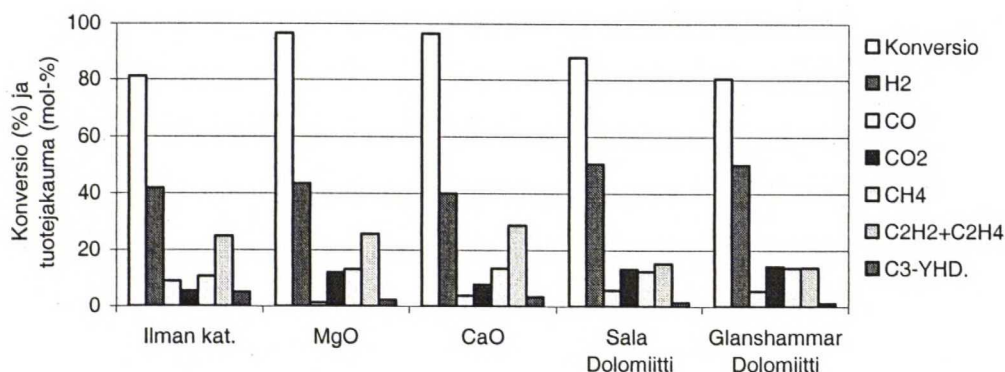
6.5.2 Dolomiitit

Aktiivinen komponentti voi olla myös kaksoisoksidi, kuten dolomiitti. Dolomiitit koostuvat pääosin Ca- ja Mg-yhdisteistä; oksideista tai karbonaateista. Taulukossa 8 on vertailtu muutamien dolomiittien ja kalkkikiven fysikaalisia ominaisuuksia.

Taulukko 8. Dolomiittien ja kalkkikiven fysikaalisia ominaisuuksia [26].

| Katalyytti | Komponentit (p-%) | | | V_{huokos} (cm ³ /g) | A_{sp} (m ² /g) | ρ (g/cm ³) |
|------------------------|-------------------|-------------------|------------------|---|--|--------------------------------|
| | CaCO ₃ | MgCO ₃ | SiO ₂ | | | |
| Sala dolomiitti | 55,6 | 39,5 | 4,7 | 0,113 | 0,60 | 1,43 |
| Glanshammar dolomiitti | 52,7 | 41,3 | 5,9 | 0,059 | 0,20 | 1,54 |
| CaO | - | - | - | 0,007 | 1,41 | 0,78 |
| MgO | - | - | - | 0,257 | 27,8 | 0,63 |

Vuonna 1991 Taralas *et al.* ovat tutkineet *n*-heptaanin termistä ja katalyyttistä krakkausta Ca- ja Mg-oksideilla sekä kalsinoiduilla dolomiiteilla [26]. Tulokset ovat mielenkiintoisia, koska kokeiden olosuhteet vastasivat höyryreformoinnin olosuhteita, sillä reaktioseokseen oli lisätty myös vesihöyryä. Katalyyttisen krakkauksen tuotejakaumaa eri katalyyteillä on kuvaajassa 10 verrattu tuotejakaumaan, joka saavutettiin ilman katalyyttiä.



Kuva 10. *n*-Heptaanin termisen ja katalyyttisen krakkauksen (800 °C) tuotejakauma ja konversio vesihöyryn läsnä ollessa [26].

CaO- ja MgO-katalyyteillä saavutettiin 800 °C lämpötilassa parhaat konversiot, mutta H₂-selektiivisyys jäi alhaiseksi, koska tuotevirrassa oli paljon C₂-yhdisteitä. Paras H₂-selektiivisyys saavutettiin dolomiiteilla, joista varsinkin Glanshammar dolomiitilla konversio jäi alhaiseksi. Vastaavat kokeet on tehty myös 700 ja 750 °C lämpötiloissa. Lämpötilassa 700 °C jäivät sekä konversio että vedyn selektiivisyys kaikilla katalyyteillä erittäin alhaisiksi. Suhteellisen alhaisen konversion tai vastaavasti selektiivisyyden vuoksi mikään näistä katalyyteistä ei näyttäisi kovin hyvin soveltuvan höyryreformointiin, vaikka dolomiitteja höyryreformoinnissa on käytettykin [54].

n-Heptaanin krakkauskokeiden tulokset antavat jonkinlaista kuvaa höyryreformoinnista. Tulokset voivat olla jopa todenmukaisempia kuin monien höyryreformointikokeiden tulokset. Korkeissa lämpötiloissa tapahtuu höyryreformoinnin lisäksi muita reaktioita, kuten krakkausta, varsinkin, kun katalyytti ei ole riittävän aktiivinen.

6.6 Bi-funktionaaliset katalyytit

90-luvulla julkaistiin tutkimustuloksia bi-funktionaalisista katalyyteistä, joilla oli sekä hyvä aktiivisuus että stabiilisuus [14]. Lisäksi katalyytit olivat koksinkestäviä ja toimivat hyvin alhaisissa lämpötiloissa. Kyseisten bi-funktionaalisten katalyyttien pääkomponentteina olivat NiO ja K₂O, ja promootorina käytettiin maa-alkalimetallioksideoja. Alkali- ja maa-alkalimetallit muodostavat emäksisiä ioneja, jotka parantavat vesihöyryn adsorboitumista, mikä vaikuttaa höyryreformointireaktion nopeuteen.

Myös muita yhdistelmäkatalyyttejä (Ni/Cu/Rh) on valmistettu. Mm. IB-ryhmän metalleja kuparia, hopeaa ja kultaa on sekoitettu nikkelikatalyyttiin, jolloin aktiivisuuden on kuitenkin havaittu heikkenevän [51]. Autotermisessä reaktorissa on käytetty bi-funktionaalista Pt/Rh-katalyyttiä, josta platinan oli tarkoitus katalysoida hapetusreaktiota ja rodium hapen loputtua höyryreformointia [61]. Jo aiemmin mainitut nikkelizeoliititkin lukeutuvat bi-funktionaalsiin katalyytteihin, joissa nikkeli toimii aktiivisena komponenttina ja katalyytin zeoliittirakenne parantaa tuotteiden selektiivisyyttä.

7 Katalyyttien deaktivoituminen

7.1 Mekaaninen ja termien kestävyys

Höyryreformoinnin aikana, korkeissa lämpötiloissa ja paineessa nikkelikatalyytin kiteet sintrautuvat, jolloin aktiivinen pinta-ala pienenee. Sintrautumisen tiedetään tapahtuvan lämpötilan vaikutuksesta ja alkavan Tammannin lain mukaan, kun lämpötila (K) nousee yli 0,5-kertaiseksi käytetyn metallin sulamislämpötilasta [51 s.46]. Nikkelin sulamislämpötila on 1450 °C (1723 K), jolloin katalyytin sintrautuminen alkaa, kun lämpötila nousee yli 589 °C (862 K) lämpötilan [29]. Katalyytin mekaaniseen ja termiseen kestävyys voidaan vaikuttaa mm. valmistustavalla [17], kantajamateriaalin valinnalla sekä lisätyillä promoottoreilla [55].

7.2 Koksaantuminen

Raskaammista ja aromaattisista hiilivedyistä muodostuu koksia enemmän kuin metaanista, minkä vuoksi metaanin höyryreformoinnissa käytetty Ni-katalyytti ei sovellu raskaampien hiilivetyjen höyryreformointiin yhtä hyvin [10]. Nikkelikatalyytillä koksen muodostuminen tapahtuu Boudouardin reaktion (12) mukaisesti [47]. Lisäksi koksia muodostuu, kun CH₄ tai CO dissosioituu, mikä tapahtuu reversiibelisti [12,17]:



Syöttämällä vettä ylimäärin, saadaan vesikaasun siirtoreaktion tasapainoa siirrettyä CO:n puolelle, mikä ehkäisee koksenmuodostusta. Korkeissa lämpötiloissa (> 650 °C) krakkautumalla muodostuneet alkeenit voivat myös dissosioitua seuraavan irreversiibelin reaktion mukaisesti:



Koksia voi muodostua katalyytin pinnalle tai syvemmälle katalyyttiin joko kuitumaisena (whisker carbon), polymeerisenä tai pyrolyttisessä muodossa, jos ympäristössä on liian vähän hapettavia komponentteja (H_2O , CO_2) [51 s.74]. Kuitumainen koksi muodostuu korkeissa lämpötiloissa diffundoitumalla Nikiteen läpi. Kuitumainen koksi ei deaktivoi katalyyttiä mutta saattaa aiheuttaa muutoksia katalyyttipartikkelin rakenteessa. Polymeerinen koksi muodostuu hitaasti, kun hiilivetyradikaalit polymeroituvat nikkelikatalyytin pinnalle, mikä taas johtaa voimakkaaseen deaktivoitumiseen. Polymeeristä koksia muodostuu eniten matalissa lämpötiloissa, kun syötössä on aromaatteja tai kun $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -suhteen lisäksi H_2/C -suhde on pieni. Pyrolyttistä koksia syntyy hiilivetyjen termisen krakkauksen yhteydessä etenkin, kun lämpötila ja paine ovat korkeat ja kun katalyytti on hapan. Osa koksista voidaan poistaa polttamalla, mutta pahimmassa tapauksessa muodostunut koksi voi tukkia koko putkireaktorin, jolloin reaktoriin muodostuu kuumia kohtia (HOT SPOT) [10].

7.3 Koksin ehkäisy

Raskaammilla hiilivedyillä ei koksaantumista voida välttää; ainakaan nikkelikatalyyteillä [10,56]. Mm. vesihöyryn ja hiilivetyjen syöttösuhteella ja vetypitoisen virran kierrätyksellä voidaan kuitenkin tiettyyn rajaan asti vaikuttaa muodostuneen koksin määrään [21]. $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -moolisuhteen alaraja on metaanin höyryreformoinnin normaaliolosuhteissa 1,2, jonka jälkeen koksia ei pitäisi muodostua enää lainkaan, mutta korkeammissa lämpötiloissa höyryä on syötettävä suhteessa enemmän [17]. Höyryn syöttösuhde on optimoitava, sillä mitä enemmän höyryä syötetään, sitä isompi laitteisto tarvitaan ja sitä enemmän laitteisto kuluttaa energiaa. Höyryn syöttösuhteella voidaan vaikuttaa myös tuotevirran H_2 ja CO_2 pitoisuuksiin [60]. Liian iso höyrysyöttö saattaa kuitenkin hapettaa Ni-katalyytin, jolloin katalyytti menettää aktiivisuutensa [36]. Katalyytin hapettuminen saattaa muodostua ongelmaksi etenkin autotermisessä höyryreformoinnissa, jossa reaktoriin syötetään ilmaa.

Myös CO₂:lla voidaan vähentää koksen määrää, koska CO₂ on hapettava komponentti [12]. Syöttämällä CO₂:a etenee reaktorissa kuivareformointireaktio (3), jolloin tuotevirran CO-pitoisuus kasvaa.

Borowiecki *et al.* ovat vuonna 2002 tutkineet K₂O- ja MoO₃-promoottoreiden vaikutusta nikkelikatalyytin koksen määrään [56]. Molemmat promoottorit ehkäisivät koksenmuodostusta. Kun vesihöyryä oli suhteessa vähemmän, oli kaliumin vaikutus huomattavasti merkittävämpi (K ja Mo 0,5 p-%). Isommilla vesipitoisuuksilla kaliumia oli kuitenkin lisättävä molybdeenin nähdessä moninkertainen määrä, jotta sen vaikutus olisi ollut yhtä suuri. Emäksisten komponenttien, kuten alkalimetallien, on havaittu ehkäisevän koksenmuodostusta, minkä vuoksi katalyytin kantajaan lisätään alkalimetalleja (esim. K₂O 1-7 p-%/ Ni 11-25 p-%), tai maametallioksiedeja (MgO) [10,17,56]. Toisaalta kaliumlisäys pienentää katalyytin spesifistä aktiivisuutta huomattavasti ja vaativissa reaktio-olosuhteissa höyrystyessään lisäksi korrodoi laitteistoa. Myös muilla promoottoreilla, kuten Fe, Mn, K, Ba ja W (< 2 p-%) on koksaantumista onnistuttu vähentämään [56].

7.4 Myrkyttyminen

Perinteinen nikkelikatalyytti myrkyttyy hiilivetysyötössä olevista rikkiyhdisteistä, mikä johtaa usein lisäkustannuksiin [17]. Deaktivoitumisen seurauksena käytetään usein suurempia määriä katalyyttiä, jolloin osan katalyytistä annetaan myrkyttyä, mutta riittävä aktiivisuus säilyy. Endotermisillä reaktioilla voidaan katalyytin deaktivoitumista kompensoida myös lämpötilan nostolla, jolloin reaktionopeus pysyy vakiona. Rikkivedyn adsorboituminen nikkelimelle on erittäin nopea reaktio jo huoneenlämmössä [51]. Korkeammissa lämpötiloissa, teollisissa prosesseissa myrkyttyminen tapahtuu seuraavan reaktion mukaisesti muodostaen kiinteää nikkelisulfidia [54 s.42]:



Vielä ei tiedetä, muodostaako rikki ylimääräisen kerroksen katalyytin pinnalle, vai muuttaako se koko pinnan rakennetta tunkeutumalla katalyytin alempiin kerroksiin [51]. Rikki saattaa adsorboituessaan myös hajottaa katalyytin pintaa. Katalyytin aktiivisuus laskee lineaarisesti pinnan rikkipitoisuuden kasvaessa. Myös arseeni- ja fluoriyhdisteet myrkyttävät katalyytin ja kiintoaineet tukkivat huokoset, mutta rikinpoistossa käytettyjen ja mahdollisesti virran mukana kulkeutuvien Cd ja Zn ei ole huomattu vaikuttavan katalyytin aktiivisuuteen.

Katalyytin myrkyttymistä ei toistaiseksi ole mahdollista välttää kokonaan, mutta myrkyttynyt katalyytti voidaan regeneroida esimerkiksi UMR-prosessissa (s.19). UMR-prosessissa katalyytin pinnalle sitoutunut rikki vapautetaan hapetuksen aikana rikkidioksidina [5]. Hapettavissa olosuhteissa muodostuva SO₂ voidaan sitoa sorbenttiin, jona käytetään kalsiumpohjaisia alkaleja, kuten dolomiitteja, CaCO₃:a, Ca(OH)₂:a ja CaO:a. Kalsiumoksidi sitoo SO₂:a muodostaen kipsiä seuraavan eksotermisen reaktion mukaisesti [62]:



Rikinpoistoasteeseen vaikuttavat mm. lämpötila ($T_{\text{optimi}} = 700\text{-}1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), viipymäaika, alkalisen komponentin partikkelikoko, reaktiivisuus ja suhde rikkipitoisuuteen. Dolomiittien sisältämät Mg-komponentit (MgO) eivät merkittävästi osallistu rikin sitomiseen. Magnesiumin tiedetään tietyissä olosuhteissa kuitenkin edistävän rikin sitomisreaktiota [62]. Pelkistävissä olosuhteissa, kuten hiilen kaasutuksen yhteydessä, muodostunutta rikkivetyä ja karbonyylisulfidia voidaan absorboida kiinteään sorbenttiin, esim. metalliin. Tapahtuva reaktio on tasapainon rajoittama, minkä vuoksi kaikkea rikkiä ei saada sidottua. Kuparin oksideilla on saavutettu parhaat tulokset, jolloin tasapainossa, 540-700 °C lämpötilassa, rikkiä oli jäljellä vain 1-2 ppm. Muodostunut metallisulfidi voidaan regeneroida polttamalla, jolloin rikki vapautuu SO₂:na ja sorbentti voidaan ottaa uudelleen käyttöön.

Ennen höyryreformointia voidaan suorittaa rikinpoisto. Öljynjalostuksessa rikinpoisto on mahdollista suorittaa tehokkaasti, jolloin keskitisleillä (diesel) voidaan päästä alle 0,05 % rikkipitoisuuksiin [62]. Raskailla tai aromaattisilla hiilivedyillä rikinpoisto on erittäin hankalaa, koska rikki on usein osana aromaattisen renkaan rakennetta [10]. Raskaiden öljylaatujen rikkipitoisuudet saadaan pudotettua 0,08-0,1 prosenttiin. Rikinpoiston yhteydessä poistuvat monet aromaattiset yhdisteet, mikä toisaalta parantaa kaupallisten hiilivetyjen H/C-suhdetta [10]. Höyryreformointikatalyytin myrkyttymisen välttämiseksi voidaan käyttää myös täysin rikitöntä syöttöä, kuten Fischer-Tropsch -synteesin tuotteita, jotka on valmistettu ainoastaan vedystä ja hiilimonoksidista. Fischer-Tropsch -tuotteiden suoraketjuiset hiilivedyt eivät huonon oktaaniluvun vuoksi sovellu bensiinin komponenteiksi mutta ovat erittäin sopivia juuri höyryreformointiin, koska niiden vetytiheys on korkea.

EU:n parlamentti on direktiivillä 98/70/EC tiukentanut bensiinin ja dieselin laatuvaatimuksia mm. aromaattisten yhdisteiden ja rikin suhteen. Uusimmat säädökset astuvat voimaan vuonna 2005, minkä jälkeen bensiinissä ja dieselissä saa olla enintään 50 ppm rikkiä. Vuonna 2000 vastaavat rajoitukset olivat 150 ppm ja 350 ppm [33]. Tämä mahdollistaisi sen, mikäli sopiva katalyytti löydetään, että rikinpoistoa ei tarvittaisi lainkaan.

7.5 Rikinkestävät höyryreformointikatalyytit

Bensiinin ja dieselin sisältämää rikkiä ei välttämättä voida eikä tarvitsekaan poistaa kokonaan. Vaikka rikki on myrkyä useimmille polttokennoille, kestävät ne kuitenkin pieniä rikkipitoisuuksia (taulukko 5). Höyryreformoinnin aikana syötön rikkipitoisuus putoaa stoikiometrian mukaan huomattavasti, jolloin höyryreformoinnin rikkipitoisuus saa olla moninkertainen polttokennon rikinsietokykyyn verrattuna.

Katalyytin deaktivoituminen johtuu osittain rikkiyhdisteistä tai koksautumisesta, jonka rikkiyhdisteet käynnistävät. Tämän vuoksi on tärkeää kehittää katalyytti, joka sietää nimenomaan rikkiä [16]. Rikinkestävän katalyytin kehittäminen onkin oleellinen askel hiilivetyjen höyryreformoinnissa, sillä se mahdollistaa hiilivetyjen käytön kulkuneuvojen vetyvarastona. Kyseistä aluetta tutkitaan monilla tahoilla ja onnistuneet tulokset patentoidaan [8,35,55,58]. Nikkeli on usein korvattu muilla metalleilla, kantajia on vaihdettu tai katalyyttiin on lisätty promootoreita, jotka parantavat stabiilisuutta. Lisäämällä mm. CeO_2 , Y_2O_3 tai La_2O_3 alumiinikantajaan on Ru-katalyytin rikinkestävyyttä onnistuttu parantamaan [16]. Etenkin CeO_2 on osoittautunut deaktivoitumista inhiboivaksi lisäaineeksi lentopetrolin höyryreformoinnissa.

Setzer *et al.* ovat jo vuonna 1987 patentoineet katalyyttejä, jotka eivät myrkyty yhtä voimakkaasti kuin perinteinen $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -katalyytti [58]. Näiden rikinkestävien katalyyttien, joiden aktiivisena komponenttina on jokin Ni-, Pd-, Rh-, Ir- ja Pt-metalleista, haittapuolena ovat niiden kallis hinta ja suhteellisen alhainen aktiivisuus. Ming *et al.* [8] ovat vuonna 2001 patentoineet katalyytin, joka sietää rikkipitoisuuksia aina 1000 ppm:ään asti. Aktiivisuuden lisäksi katalyytti säilytti myös selektiivisyytensä. Koksenmuodostus ehkäistiin kokeiden aikana käyttämällä isoa $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -suhdetta. Lisäksi näillä InnovaTekin katalyyteillä saatiin vetyä tuotettua lähes stoikiometrisesti. Koska katalyytit olivat patentoituja, ei niiden koostumuksia saatu selville. Myöskään InnovaTekin patenttia vuodelta 2001 ei löydetty. Tämän vuoksi tieto rikinkestävistä katalyyteistä on hieman kyseenalainen, vaikka tulokset on esitetty American Chemical Society:n symposiumissa.

Myös Cabel *et al.* ovat vuonna 2001 patentoineet rikinkestäviä höyryreformointi-katalyyttejä, joiden komponentit on esitetty taulukossa 9 [35]. Kyseiset komponentit toistuvat myös muiden tutkijoiden katalyyteissä, milloin ehkäisemässä koksenmuodostusta, milloin myrkyttymistä. Todennäköisesti syötön rikkipitoisuudella ja koksen muodostumisella on jonkinasteinen yhteys.

Taulukko 9. Rikinkestävien katalyyttien komponentteja [35].

| Akt. metalli | Kantaja | Promoottori |
|--------------|------------------|---------------------------------|
| Ag | CeO ₂ | Bi ₂ O ₃ |
| Co | Mullite | CaO |
| Cu | ZrO ₂ | La ₂ O ₃ |
| Fe | | MgO |
| Pd | | Pr ₆ O ₁₁ |
| Pt | | |
| V | | |

Myös Haldor-Topsøe on vuonna 2000 patentoinut rikkiä ja sintrausta kestävän Ni-katalyytin [55]. Kyseisen katalyytin kantajalla on MgO·Al₂O₃-spinellirakenne, jonka spesifinen pinta-ala on vähintään

$$A_{sp} = 400 \exp(-T_c / 400^\circ\text{C}) \text{ m}^2/\text{g}, \quad (41)$$

missä valmistusvaiheen kalsinointilämpötila $T_c \geq 400^\circ\text{C}$.

Katalyytin aktiivisuutta ja stabiilisuutta voidaan vielä parantaa III ja IV ryhmien metalleilla sekä lantanoidilla (Zr, La, Ce, Y, W). Impregnoimalla on katalyyttiin, jonka nikkelpitoisuus on ollut 10-60 p-% (15-40 p-%), lisätty noin 0,01-10 p-% (0,5-5 p-%) promoottoreita. Kyseiset promoottorit paransivat aktiivisuutta vain hieman, mutta stabiilisuus rikin suhteen nousi yli kaksinkertaiseksi.

Mikäli vetyä aiotaan tulevaisuudessa tuottaa kaupallisista polttoaineista, olisi höyryreformointiprosessiin kehitettävä aktiivinen mutta mahdollisimman selektiivinen ja lisäksi rikinkestävä katalyytti. Kun lämpötiloja ei deaktivoitumisen seurauksena tarvitse nostaa, voidaan käyttää mm. edullisempia laitteistomateriaaleja, jolloin reaktiot voidaan suorittaa tehokkaammin ja taloudellisemmin.

TUTKIMUSOSA

8 Malliaineet ja niiden pääreaktiot

Kokeellisen osan tarkoituksena oli tutkia kaupallisten polttoaineiden höyryreformointia malliyhdisteiden avulla. Bensiinin malliaineeksi valittiin suoraketjuinen *n*-heptaani. Dieselin malliaineeksi valittiin alustavasti *n*-dodekaani. Nämä malliaineet vastaavat hyvin hypoteettisia hiilivetyjä, jotka on esitetty kirjallisuudessa (s.5). Kokeet aloitettiin ominaisuuksiltaan helpommasta hiilivedystä, *n*-heptaanista. Hiilivetyketjun pituuden kasvaessa nousevat mm. komponenttien sulamis- ja kiehumispisteet, mikä asettaa suuremmat vaatimukset laitteistolle. Malliaineiden aineominaisuudet on koottu taulukkoon 10.

Taulukko 10. Käytettyjen malliaineiden ominaisuuksia [29].

| Hiilivety | Molekyyli- kaava | M (g/mol) | ρ (g/cm ³) | T_m (°C) | T_b (°C) | ΔH_v (kJ/mol) | ΔH_c (kJ/mol) | C_p (J/mol K) |
|---------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------------|---------------|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| <i>n</i> -Heptaani | C ₇ H ₁₆ | 100,2 | 0,680 | -90,6 | 98,4 | 37 | -4810 | 166 |
| <i>n</i> -Dodekaani | C ₁₂ H ₂₆ | 170,3 | 0,745 | -9,6 | 216,3 | 65 | -8072 | 280 |

n-Heptaanin ja *n*-dodekaanin höyryreformointireaktiot etenevät kaasufaasissa seuraavien reaktioiden mukaisesti:



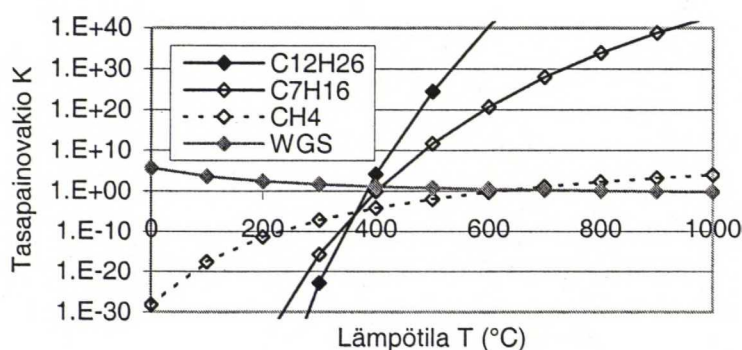
Tuotteiden H₂/CO-suhde pienenee hiilivetyketjun kasvaessa, minkä vuoksi paras suhde saavutettaisiin metaanilla, jolla suhdeluku on 3. Käytettyjen malliaineiden välillä ei suhdeluvussa kuitenkaan ole suurta eroa, sillä H₂/CO-suhdeluku on molemmilla malliaineilla noin 2. Suurin ja ongelmallisin ero malliaineiden välillä on niiden reaktioentalpioissa. Yhden metyyliryhmän lisäys

hiilivetyketjuun kasvattaa höyryreformointireaktion entalpiaa 151 kJ/mol [48], joten *n*-dodekaanin reaktioentalpia on jo yli puolet isompi kuin *n*-heptaanin reaktioentalpia. Tämä hankaloittaa huomattavasti höyryreformointireaktorin prosessoimista, sillä reaktori vaatii tehokkaamman lämmityksen.

9 Termodynaaminen tarkastelu

Alifaattisia hiilivetyjä (C_2 - C_7) höyryreformoidessa syntyy ainoastaan C_1 -yhdisteitä ja vetyä [17]. Korkeissa lämpötiloissa saadaan suhteessa enemmän vetyä ja hiilimonoksidia. Pienellä vesihöyryn syöttösuhteella muodostuu enemmän metaania [4]. Myös reaktioentalpia on riippuvainen kyseisistä arvoista.

Eksotermisen vesikaasun siirtoreaktio (5) etenee kuvan 11 mukaisesti matalissa lämpötiloissa. Vesikaasun siirtoreaktio parantaa vedyn selektiivisyyttä ja poistaa mm. PEM- ja PAFC-polttokennoille myrkyllistä hiilimonoksidia [17]. Korkeassa lämpötilassa ja isolla vesihöyryn syöttösuhteella etenee taas endotermisen synteesikaasua tuottava höyryreformointireaktio, minkä vuoksi höyryreformointiprosessin lämpötilaoptimi on etsittävä katalyytti- ja lähtöainekohtaisesti.



Kuva 11. Metaanin, heptaanin ja dodekaanin höyryreformointireaktioiden (STR) sekä vesikaasun siirtoreaktion (WGS) tasapainovakiot lämpötilan funktiona [18].

Höyryreformointireaktion tasapainovakio on riippuvainen käytetystä lähtöaineesta. Kuten kuvasta 11 voidaan havaita, riittää pidempien hiilivetyjen höyryreformointiin alhaisempi reaktiolämpötila. Reaktion tasapaino on tuotteiden puolella, kun Gibbsin energia on negatiivinen [64]:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (44)$$

Metaanin, heptaanin ja dodekaanin höyryreformointireaktioiden sekä vesikaasunsiirtoreaktion lämpötilat, joissa Gibbsin energia $\Delta G^{\circ} = 0$ ($K = 1$), laskettiin HSC-ohjelmalla, ja ne on esitetty taulukossa 11 [18].

Taulukko 11. Metaanin, heptaanin ja dodekaanin höyryreformoinnin sekä vesikaasun siirtoreaktion lämpötilat, joissa Gibbsin energia $\Delta G^{\circ} = 0$ [18].

| Reaktio | T (°C) |
|----------------|--------|
| Dodekaanin STR | 381,7 |
| Heptaanin STR | 399,9 |
| Metaanin STR | 621,1 |
| WGSR | 832,9 |

Höyryreformoinnin tuotejakauma määräytyy lähtöaineesta riippumatta (bentseeni [31], propaani [61]) vesikaasun siirtoreaktiosta, sillä tuotevirran CO ja CO₂-pitoisuuksien on aina havaittu olevan lähellä vesikaasun siirtoreaktion termodynaamista tasapainoa (liite 2).

9.1 Höyryreformointireaktiot

Hiilivetyjen eri höyryreformointireaktoreiden käyttömahdollisuuksia on selvitetty tarkastelemalla *n*-heptaanin ja *n*-dodekaanin reaktioiden termodynamiikkaa. Tarkasteltuja reaktoreita ovat adiabaattinen höyryreformointireaktori, autoterminen reformeri sekä adiabaattinen esireformeri, josta Haldor-Topsøe on lisäksi kehittänyt version polttokennosovellutuksia varten.

9.1.1 Adiabaattinen höyryreformointireaktori

Endotermisen höyryreformointireaktion edetessä muodostuu adiabaattisessa reaktorissa lämpötilan pudotus, joka on suoraan verrannollinen vastaavan reaktion muodostumisentalpiaan. Malliaineiden höyryreformointireaktioiden (42) ja (43) entalpiat ovat erittäin suuria, minkä vuoksi pienelläkin konversiolla on merkittävä vaikutus adiabaattiseen lämpötilan muutokseen. Heptaanin ja dodekaanin höyryreformointireaktioiden tasapainokoostumukset lämpötilan funktiona on esitetty liitteessä 3.

Kun raskaiden hiilivetyjen höyryreformoinnissa annetaan synteetikaasun lisäksi muodostua metaania, saadaan reaktioiden entalpioita ja adiabaattisia lämpötilan muutoksia pienennettyä. Kyseisen adiabaattisen reaktorin termodynaamiseen tarkasteluun on malliaineiden, *n*-heptaanin ja *n*-dodekaanin, reaktioyhtälöiden stoikiometrit laskettu siten, että polttokennoon syötettävän virran metaanipitoisuus vastaa mahdollisimman hyvin haluttuja 20-40 p-% pitoisuuksia [63]. Kun *n*-heptaanin höyryreformointireaktion stoikiometrit ovat seuraavien reaktioyhtälöiden mukaiset ja kaikki hiilivety on konvertoitunut, on ensimmäisen reaktion tuotevirrassa 16,9 p-% ja jälkimmäisessä 41,6 p-% metaania:



n-Dodekaanille vastaavat reaktioyhtälöt, joista ensimmäisessä muodostuu 20,4 p-% ja jälkimmäisessä 43,2 p-% metaania, ovat:



Stoikiometriakertoimista laskettiin syötön ja tuotevirran komponenttien massat (g) ja painoprosentit (p-%) taulukkoon 12 koottujen reaktioihin osallistuvien komponenttien moolimassojen avulla.

Taulukko 12. Höyryreformointireaktioissa esiintyvien komponenttien moolimassat.

| Komponentti | M (g/mol) |
|------------------|-----------|
| Dodekaani | 170,3 |
| Heptaani | 100,2 |
| CO | 28,01 |
| CH ₄ | 16,072 |
| H ₂ O | 18,016 |
| H ₂ | 2,016 |

Reaktioiden (45)-(48) stoikiometriasta lasketut höyryreformoinnin syötön ja ulostulon koostumukset on esitetty taulukoissa 13 ja 14.

Taulukko 13. Heptaanin höyryreformointireaktioiden stoikiometrioista lasketut syötön ja tuotevirran pitoisuudet, kun reaktioissa muodostui metaania.

| Virtaus | Komponentti | Tuotevirrassa 20 p-% metaania | | | | Tuotevirrassa 40 p-% metaania | | | |
|---------|------------------|-------------------------------|--------|--------|--------------|-------------------------------|-------|--------|--------------|
| | | Stoikio. | mol-% | m (g) | p-% | Stoikio. | mol-% | m (g) | p-% |
| Syöttö | Heptaani | 1 | 16,7% | 100,20 | 52,7% | 1 | 25,0% | 100,20 | 65,0% |
| | H ₂ O | 5 | 83,3% | 90,08 | 47,3% | 3 | 75,0% | 54,05 | 35,0% |
| | CO | 5 | 31,25% | 140,05 | 73,6% | 3 | 30,0% | 84,03 | 54,4% |
| Tuote | H ₂ | 9 | 56,25% | 18,14 | 9,5% | 3 | 30,0% | 6,05 | 3,9% |
| | CH ₄ | 2 | 12,5% | 32,14 | 16,9% | 4 | 40,0% | 64,29 | 41,6% |

Taulukko 14. Dodekaanin höyryreformointireaktioiden stoikiometrioista lasketut syötön ja tuotevirran pitoisuudet, kun reaktioissa muodostui metaania.

| Virtaus | Komponentti | Tuotevirrassa 20 p-% metaania | | | | Tuotevirrassa 40 p-% metaania | | | |
|---------|------------------|-------------------------------|-------|--------|--------------|-------------------------------|-------|--------|--------------|
| | | Stoikio. | mol-% | m (g) | p-% | Stoikio. | mol-% | m (g) | p-% |
| Syöttö | Dodekaani | 1 | 11,1% | 170,3 | 54,2% | 1 | 16,7% | 170,3 | 65,4% |
| | H ₂ O | 8 | 88,9% | 144,13 | 45,8% | 5 | 83,3% | 90,08 | 34,6% |
| | CO | 8 | 32,0% | 224,08 | 71,2% | 5 | 31,3% | 140,05 | 53,7% |
| Tuote | H ₂ | 13 | 52,0% | 26,21 | 8,3% | 4 | 25,0% | 8,06 | 3,1% |
| | CH ₄ | 4 | 16,0% | 64,29 | 20,4% | 7 | 43,8% | 112,50 | 43,2% |

Kaksinkertaistamalla tuotevirran metaanipitoisuus saadaan reaktion entalpia pienennettyä alle puoleen. Adiabaattinen lämpötilan muutos on reaktioentalpian lisäksi riippuvainen syötön lämpötilasta. Kaavalla (49) saadaan reaktioentalpia laskettua lämpötilan funktiona [64].

$$\Delta H_{Rx}(T) = \Delta H_{Rx}^{\circ}(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \quad (49)$$

missä $T_R = 298 \text{ K}$ ja

ΔC_p = lämpökapasiteetin kokonaismuutos (kJ/mol K).

Lämpökapasiteetin kokonaismuutos on muotoa:

$$\Delta C_p = \frac{d}{a} C_{p_D} + \frac{c}{a} C_{p_C} - \frac{b}{a} C_{p_B} - C_{p_A}, \quad (50)$$

missä a, b, c ja d ovat vastaavien komponenttien stoikiometriakertoimia ja

C_{pi} lämpötilasta riippuvainen lämpökapasiteetti komponentille i .

Lämpökapasiteetti komponentille i saadaan laskettua seuraavasti:

$$C_{pi} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2, \quad (51)$$

kun vastaavat parametrit α, β ja γ ovat tiedossa.

Reaktorin adiabaattinen lämpötilan muutos on suurimmillaan, kun konversio on 100 %. Koska faasimuutoksia ei ole eikä lämmönsiirtoa reaktorin seinämä läpi tapahdu, voidaan reaktorin ulostulon lämpötila laskea seuraavasta energiatasteesta [64]. Oletetaan, että ΔH_{Rx} ei ole riippuvainen lämpötilasta.

$$X = \frac{\int_{T_{i0}}^T C_{pi} dT}{-\left[\Delta H_{Rx}^{\circ}(T_R)\right]}, \quad (52)$$

missä $X = 100 \%$,

T = ulostulon lämpötila (K) ja

T_0 = syötön lämpötila (K).

HSC-ohjelmalla lasketut adiabaattiset lämpötilan muutokset höyryreformointi-reaktioille, joiden tuotevirrassa oli n. 20 ja 40 p-% metaania, on esitetty liitteessä 4 heptaanin (kuvaajat 1-2) ja dodekaanin (kuvaajat 3-4) konversioilla syötön lämpötilan funktiona.

Dodekaanin reaktioilla ovat adiabaattiset lämpötilan muutokset isompia kuin heptaanilla, mikä johtuu dodekaanin höyryreformointireaktion suuremmasta reaktioentalpiasta. Reaktioilla, joiden tuotevirrassa oli kaksikertainen määrä metaania (40 p-%), olivat adiabaattiset lämpötilan muutokset puolet pienempiä kuin reaktioilla, joissa muodostui vähemmän metaania (vrt. reaktioentalpiat). Kuvaajista voidaan huomata myös reaktion konversion vaikuttavan merkittävästi lämpötilan muutokseen reaktorin sisällä. Jo pienillä konversioilla (10 %) oli adiabaattinen lämpötilan muutos molemmilla lähtöaineilla merkittävä, jopa 200 °C. Suuren lämpötilan muutoksen vuoksi on adiabaattinen höyryreformointi materiaaliteknisistä syistä käytännössä mahdotonta toteuttaa. Suuri lämpötilan pudotus aiheuttaa lisäksi endotermisen reaktion nopeuden hiipumisen. Lämpötilan pudotus vaikuttaa myös höyryreformoinnin tasapainokonversioon, mikä nähdään liitteen 5 kuvaajista 1-4, joissa heptaanin ja dodekaanin höyryreformointireaktioiden (45)-(48) tasapainokoostumukset ja -konversiot vedyksi on esitetty lämpötilan funktiona. Kun lämpötila reaktorissa putoaa lämpötilasta 800 °C lämpötilaan 600 °C, putoaa hiilivedyn tasapainokonversio lähes 100 prosentista 40 prosenttiin.

Termodynaamisesti hiilivedyt konvertoituvat jo alhaisissa lämpötiloissa stabiilimmaksi metaaniksi, minkä vuoksi liitteen 5 kuvaajien tasapainokoostumuksissa ei raskaampia hiilivetyjä ole jäljellä. Tasapainokoostumukset perustuvatkin ainoastaan termodynamiikkaan, joten kuvaajat eivät vastaa tilannetta, jossa reaktion kinetiikka on mukana.

Reaktion lämpötila ja konversio laskevat adiabaattisessa putkireaktorissa aksiaalisessa suunnassa, joten todellista reaktorin ulostulolämpötilaa ei saada suoraan syötön lämpötilan ja adiabaattisen lämpötilan muutoksen erotuksesta. Koska reaktion nopeus hidastuu ja konversio pienenee reaktorin pituuden ja lämpötilan funktiona, pienenee myös adiabaattinen lämpötilan muutos.

9.1.2 Autoterminen reformointi (ATR)

Seuraavassa termodynaamisessa tarkastelussa on oletettu, että osittaishapetus- ja höyryreformointireaktiot etenevät optimaalisessa suhteessa, jolloin adiabaattista lämpötilan muutosta ei muodostu. Reaktiot tapahtuvat 600 °C lämpötilassa, jolloin termodynaamisen tasapainon mukaan molemmat hiilivedyt, *n*-heptaani ja *n*-dodekaani, ovat hajonneet täysin (liite 3). Autoterminen reaktorin kokonaisreaktion tasapainokoostumukset on molemmilla malliaineilla esitetty liitteessä 6.

Heptaanin höyryreformointi- ja osittaishapetusreaktiot kaasufaasissa etenevät seuraavien yhtälöiden mukaisesti (600 °C):



Dodekaanille höyryreformointi- ja osittaishapetusreaktiot kaasufaasissa ovat seuraavat (600 °C):



Tilanne on optimaalinen, kun:

$$X_1 \Delta H_1 + X_2 \Delta H_2 = 0 \text{ ja} \quad (57)$$

$$X_3 \Delta H_3 + X_4 \Delta H_4 = 0, \quad (58)$$

missä X_i on reaktioentalpiaa ΔH_i vastaavan reaktion konversio.

Molempien reaktioiden konversiot vaikuttavat vapautuvaan ja tarvittavaan lämpömäärään. Reaktoriin on täten syötettävä optimaalinen määrä happea, jolla voidaan vaikuttaa sekä reaktioiden konversioihin että tuotevirran koostumukseen. Seuraavassa hapen optimaalinen syöttösuhde on laskettu heptaanin autoteremiselle reformoinnille yhtälöstä (57):

$$X_1 \Delta H_1 + X_2 \Delta H_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow X_2/X_1 = -\Delta H_1/\Delta H_2 \quad (59)$$

Koska voidaan olettaa, että heptaanin konversio on täydellinen, kun lämpötila on yli 600 °C, saadaan:

$$X_{\text{hept}} = X_1 + X_2 = 100 \% \quad (60)$$

$$\Leftrightarrow X_2 = 1 - X_1. \quad (61)$$

Sijoittamalla reaktioentalpiat (53) ja (54) yhtälöön (59), saadaan yhtälöistä (59) ja (61) rinnakkaisten reaktioiden konversioiksi $X_1 = 32,2 \%$ ja $X_2 = 67,8 \%$. Stoikiometrian mukaan on reaktoriin tällöin syötettävä

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 7 \cdot X_1 \cdot n_{\text{hept}} \text{ ja} \quad (62)$$

$$n_{\text{O}_2} = 3,5 \cdot X_2 \cdot n_{\text{hept}}, \quad (63)$$

joista saadaan laskettua syötön koostumus. Tuotevirran koostumus saadaan laskettua vastaavasti, kun oletetaan, ettei sivureaktioita tapahdu:

$$n_{\text{H}_2} = 15 \cdot X_1 \cdot n_{\text{hept}} + 8 \cdot X_2 \cdot n_{\text{hept}} \text{ ja} \quad (64)$$

$$n_{\text{CO}} = 7 \cdot (X_1 + X_2) \cdot n_{\text{hept}}. \quad (65)$$

Vastaava tarkastelu on tehty myös dodekaanilla. Lisäksi molemmilla lähtöaineilla on tutkittu tuotevirran metaanipitoisuuden vaikutusta autotermisen reaktorin konversioihin ja virtojen koostumuksiin. Metaania muodostuu ainoastaan höyryreformointireaktiossa (20 ja 40 p-%), joten tarkasteltujen höyryreformointireaktioiden stoikiometrit ovat yhtälöiden (45)-(48) mukaiset. Reaktioiden konversiot ja virtojen koostumukset eri tuotevirran metaanipitoisuuksilla on laskettu aiemmin esitetyn esimerkin mukaisesti, olettaen, että kaikki syötetty hiilivety konvertoituu. Taulukossa 15 on vertailtu heptaanin ja dodekaanin autotermisen reformoinnin konversioita sekä syötön että tuotevirran koostumuksia 600 °C lämpötilassa, kun höyryreformointireaktion tuotteissa oli 0, 20 ja 40 p-% metaania.

Taulukko 15. Heptaanin ja dodekaanin autotermisen reformoinnin konversiot, syötön ja tuotevirran koostumukset sekä muodostuneen vedyn suhde lähtöaineeseen 600 °C lämpötilassa.

| Lähtö- aine | CH ₄ _{Ref.} (p-%) | Syöttö (mol-%) | | | Konversio (%) | | Tuotevirta (mol-%) | | | | H ₂ /HV (p-%) |
|----------------|--|----------------|------------------|----------------|---------------|-----------|--------------------|------|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| | | HV | H ₂ O | O ₂ | Höyryref. | Osit.hap. | H ₂ | CO | CH ₄ | H ₂ /CO | |
| Hep- taani | 0 % | 17,8 | 40,0 | 42,2 | 32,2 | 67,8 | 59,4 | 40,6 | 0,0 | 1,5 | 20,6 |
| | 20 % | 19,4 | 42,2 | 38,4 | 43,4 | 56,6 | 53,7 | 39,1 | 7,2 | 1,4 | 17,0 |
| | 40 % | 24,0 | 48,1 | 27,9 | 66,8 | 33,3 | 40,0 | 37,1 | 22,9 | 1,1 | 9,4 |
| Dode- kaani | 0 % | 11,4 | 40,5 | 48,1 | 29,6 | 70,4 | 58,0 | 42,0 | 0,0 | 1,4 | 19,5 |
| | 20 % | 12,7 | 43,3 | 44,0 | 42,5 | 57,5 | 52,0 | 41,2 | 6,8 | 1,3 | 15,4 |
| | 40 % | 15,7 | 49,3 | 35,0 | 62,9 | 37,1 | 38,0 | 39,3 | 22,8 | 1,0 | 8,7 |

Autotermisen reformoinnin tuotevirran metaanipitoisuutta ei voida kasvattaa yhtä suureksi kuin isotermisellä höyryreformoinnilla, koska osittaishapetuksesta ei muodostu metaania. Kun autotermisen reformoinnin tuotevirran metaanipitoisuutta halutaan kasvattaa, on höyryreformointireaktion konversiota nostettava, jolloin osittaishapetuksen konversio vastaavasti pienenee. Tällöin happea on syötettävä vähemmän. Syötön koostumus ei vaikuta merkittävästi muodostuvan hiilimonoksidin määrään.

Autotermisessä samoin kuin isotermisessä reformoinnissa yllä tarkasteltujen reaktioiden lisäksi etenee mm. vesikaasun siirtoreaktio [4], joka tekee termodynaamisesta tarkastelusta monimutkaisemman. WGS-reaktio on erittäin nopea, minkä vuoksi tuotejakauma määräytyy usein kyseisen reaktion tasapainosta [31]. Tällöin tuotevirrassa on vedyn ja hiilimonoksidin lisäksi, lämpötilasta riippuen, myös hiilidioksidia ja vettä.

9.1.3 Adiabaattinen esireformointi

Adiabaattisessa esireformerissa hiilivety konvertoituu höyryn kanssa alhaisissa lämpötiloissa (< 500 °C) pääasiassa metaaniksi ja hiilidioksidiksi. Esireformerissa muodostunut metaani muutetaan varsinaisella höyryreformoinnilla synteesikaasuksi. Seuraavassa on tarkasteltu Haldor-Topsøen esireformointi-prosessin (s.18) termodynamiikkaa. Kyseisen prosessin tarkoituksena on valmistaa SOFC- tai MCFC-polttokennoon rikitön syöttövirta, jossa on mahdollisimman suuri määrä metaania [46].

Haldor-Topsøen esireformointiprosessin rikinpoistoyksikköön (kuva 2) syötetään vetyä ja polttoainetta suhteessa $0,5 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{kg}$ polttoaine [46]. Vedyn tilavuusvirrasta laskettiin kaasujen yleistä tilanyhtälöä käyttäen syötetyn vedyn massa ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar). Rikinpoistoyksikön ($380 \text{ }^\circ\text{C}$, 45 barg) jälkeen virtaan syötettiin vesihöyryä, jonka määräksi saatiin $3,2 \text{ kg}$, kun $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -moolisuhteen tiedettiin olevan $2,5$. Adiabaattisen esireformerin johdetun syötön komponenttien massoista ja moolimääristä laskettiin syötön koostumus. Ulostulon kuivan kaasun koostumus on esitetty taulukossa 16 [46].

Taulukko 16. Haldor-Topsøen adiabaattisen reaktorin syötön ja tuotevirran koostumukset [46].

| Komponentti | Syöttö (mol-%) | Tuotevirta (mol-%) | |
|------------------------------|-------------------|--------------------|---------|
| | | kuiva | märkä * |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | 2,9% | - | - |
| H_2O | 87,4% | - | 55,6% |
| H_2 | 10,1% | 30,9% | 13,7% |
| CH_4 | - | 49,1% | 21,8% |
| CO_2 | - | 19,0% | 8,4% |
| CO | - | 1,0% | 0,4% |

* Kosteuden määrä on laskettu ainetaseista.

Syötön ja tuotevirran koostumuksien perusteella selvitettiin dodekaanin ainearvoja käyttämällä kokonaisreaktion stoikiometria:



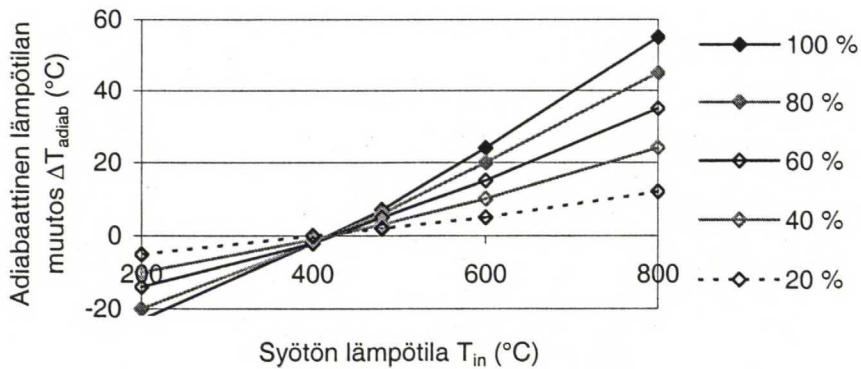
Kokonaisreaktioyhtälön entalpia laskettiin HSC-ohjelmalla käytetyissä reaktioolosuhteissa ($T_{\text{IN}} = 480 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 25 \text{ bar}$). Koska kirjallisuudessa oli annettu vain kuivan kaasun koostumus, oli tuotevirran veden määrä selvitettävä vety- ja happiatomien ainetaseista. Muiden komponenttien suhteet saatiin iteroimalla vastaamaan kirjallisuudessa annettuja arvoja. Excelin Solverilla tehdyssä iteroinnissa C-atomien ainetaseen virhe asetettiin nolllaksi ja happi- ja vetytaseista ylijääneistä atomeista muodostettiin vettä. Excelissä suoritettu laskenta taseineen ja virheineen on esitetty liitteessä 7.

Reaktorissa tapahtui hiilivedyn höyryreformoinnin rinnalla joko hiilivetyjen krakkautumista, jossa muodostui metaania, tai höyryreformoinnissa

muodostuneen hiilimonoksidin metanointia sekä vesikaasun siirtoreaktio, joka määräsi tuotevirran koostumuksen. Koska katalyytti oli erittäin aktiivinen, ei termistä krakkausta todennäköisesti päässyt tapahtumaan [46]. Haldor-Topsøen esireformerin reaktiot etenivät seuraavien yhtälöiden mukaisesti. Metanointi- ja vesikaasun siirtoreaktio määräisivät reformerin tuotevirran koostumuksen [43].



Kun reaktorin lämpötila on alle 830 °C, on vesikaasun siirtoreaktion tasapaino hiilidioksidin puolella, mikä nähdään liitteessä 2 lämpötilan funktiona esitetyn WGS-reaktion tasapainokoostumuksesta. Myös metanointireaktion tasapainokoostumus, joka on esitetty liitteessä 8, on kyseisissä olosuhteissa tuotteiden puolella. Tämä selittää tuotevirran erittäin pienen CO-pitoisuuden. Dodekaanin reaktioiden kokonaisentalpiaksi 25 °C lämpötilassa saatiin -44,08 kJ/mol, joten reaktio on hieman eksoterminen [18]. Lämpötilassa 480 °C, jossa adiabaattista esireformeria ajettiin, oli kokonaisentalpia 12,85 kJ/mol. Adiabaattiset lämpötilan muutokset kyseiselle esireformerille syötön lämpötilan funktiona on esitetty kuvaajassa 12.



Kuva 12. Haldor-Topsøen adiabaattisen esireformerin lämpötilan muutokset dodekaanin eri konversioilla syötön lämpötilan funktiona.

Puhtaaseen höyryreformeriin tai reformeriin, jossa muodostuu myös metaania, verrattuna ovat adiabaattiset lämpötilan muutokset Haldor-Topsøen esireformerissa erittäin pieniä. Lämpötilan muutos on tutkituissa olosuhteissa (480 °C) 100 % konversiollakin vain 7 °C. Prosessi olisi adiabaattisuuden kannalta optimaalisin, kun lämpötila on 440 °C, jolloin reaktori on termoneutraali. Tällöin tasapainokoostumus ja -konversio kuitenkin siirtyvät ei-toivottuun suuntaan.

Tuloksia tarkasteltaessa on hyvä muistaa, että lasketut tulokset on tehty dieselin ja lentopetrolin malliaineella, dodekaanilla. Todellisuudessa syötössä on lukuisia hiilivetyjä, jolloin kokonaisreaktio ei ole yhtä yksinkertainen. Lukuisten yksittäisten reaktioiden lisäksi reaktorissa muodostuu todennäköisesti myös koksia, jota laskennassa ei ole otettu huomioon.

HSC:llä selvitettiin myös kokonaisreaktion (66) termodynaaminen tasapainokoostumus, joka on esitetty liitteessä 9 lämpötilan funktiona, todellisissa olosuhteissa (25 bar). Termodynaaminen tasapainokoostumus, Haldor-Topsøen suunniteltu ulostulokoostumus sekä dieselillä ja lentopetrolilla saavutetut todelliset kuivan ulostulovirran pitoisuudet 480 °C lämpötilassa ja 25 bar paineessa on esitetty taulukossa 17. Kokonaisreaktion termodynaamisen tasapainon perusteella lasketut pitoisuudet eivät poikkea merkittävästi suunnitelluista ja todellisista pitoisuuksista, joten reaktio oli saavuttanut lähes termodynaamisen tasapainon.

Taulukko 17. Haldor-Topsøen adiabaattisen esireformerin kuivan tuotekaasun termodynamiikan perusteella laskettu, suunniteltu ja toteutunut koostumus (480 °C ja 25 bar) [18,46].

| Komponentti | Termodynaaminen tasapaino (mol-%) | Suunniteltu (mol-%) | ERC* (mol-%) | | WEC** (mol-%) | |
|-----------------|-----------------------------------|---------------------|--------------|--------|---------------|--------|
| | | | Lentopetroli | Diesel | Lentopetroli | Diesel |
| CO ₂ | 17,4 | 19,0 | 19,0 | 17,8 | 19,6 | 19,6 |
| H ₂ | 23,0 | 30,9 | 24,0 | 24,8 | 29,6 | 28,5 |
| CH ₄ | 59,1 | 49,1 | 56,4 | 56,8 | 49,9 | 50,8 |
| CO | 0,4 | 1,0 | 0,6 | 0,6 | 0,9 | 1,1 |

* Energy Research Corporation [46]

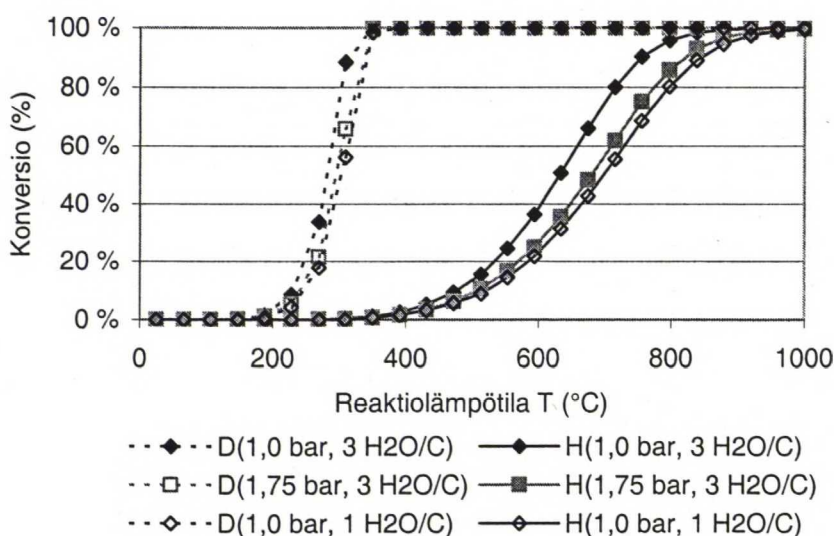
** Westinghouse Electric Corporation [46]

Jos laskelmissa vedyn ja polttoainesyötön yhdistäminen olisi tapahtunut rikinpoistoyksikössä, olosuhteissa $p = 45 \text{ barg}$ ja $T = 380 \text{ °C}$, olisi syötön

vetypitoisuus ollut huomattavasti suurempi, sillä syötetyn vedyn määrä suhteessa polttoaineeseen (1 kg) olisi ollut 822,8 g aiemman 41,2 g sijaan. Tällöin ei kaikkia atomitaseita (C, H ja O) kuitenkaan saatu täsmäämään, minkä vuoksi kyseinen vaihtoehto oli epätodennäköinen. Johtopäätös saa vahvistusta myös prosessia esittävästä kuvasta 2, jossa vety ja polttoaine sekoitetaan keskenään jo ennen rikinpoistoyksikköä.

9.2 Terminen hajoaminen

n-Dodekaanin terminen krakkaus alkoi termodynaamisen tarkastelun perusteella huomattavasti alemmissa lämpötiloissa kuin *n*-heptaanin [18]. *n*-Heptaanin krakkauksessa syntyi pääosin metaania (24,9 %) ja eteeniä (75,0 %). *n*-Dodekaanilla muodostui alemmissa lämpötiloissa (390 °C, H₂O/C 3 mol/mol, 1 bar) metaanin (14,1 %) ja eteenin (84,5 %) lisäksi etaania (1,1 %) ja propaania (0,4 %), jotka korkeammissa lämpötiloissa konvertoituivat metaaniksi. Syötön vesipitoisuuden huomattiin alentavan ja reaktorin paineen nostavan termisen hajoamisen aloituslämpötilaa, mikä voitiin havaita kuvaajasta 13. Korkeammassa paineessa havaittiin lisäksi pidempien hiilivetyjen pitoisuuksien kasvavan.



Kuva 13. Termodynaamiikan perusteella lasketut *n*-heptaanin ja *n*-dodekaanin terminen hajoaminen lämpötilan funktiona. Muuttujina käytettiin syötön H₂O/C-suhdetta (mol/mol) sekä reaktorin painetta (bar).

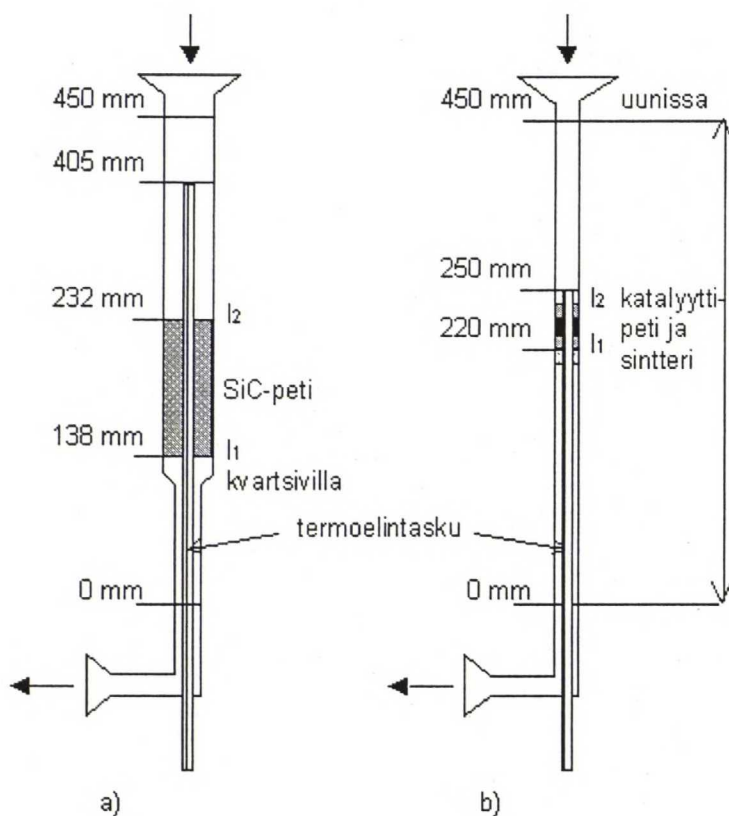
10 Laitteisto

Koelaitteisto suunniteltiin siten, että sillä voidaan tarvittaessa tutkia hiilivetyjen höyry-, kuiva- ja autotermistä reformointia sekä mahdollisesti esireformointia. Reformointilaitteisto on jatkuvatoiminen ja sen pääkomponentit ovat reagenssien syöttölaitteet, kiehutin, uunissa sijaitseva putkireaktori sekä analyysilaitteisto. Hiilivetyjen reformointilaitteisto ja sen lohkokaavio on esitetty liitteessä 10.

Kaasut (Ar , CO_2 , H_2 ja/tai O_2) syötettiin kaasupulloista suodattimien (A) läpi ja niiden virtauksia säädettiin massavirtaussäätimillä (B), jotka kalibroitiin reformoinnissa tarvittavalle alueelle. Nestemäiset vesi (tislattu) ja hiilivety pumpattiin huoneen lämmössä nestepumpuilla (D) suodattimien läpi kiehuttimeen (E), jossa nesteet höyrystettiin. Kiehuttimen lämpötilaa voitiin sekä mitata että säätää, millä varmistettiin, että koko nestevirta oli höyrystynyt. Kiehuttimen jälkeen nestevirta yhdistettiin kaasuvirtaan ja syötettiin reaktoriin (F), jota lämmitettiin 3-lohkouunilla (G). Katalyyttipeti (H) oli asetettu reaktorin puoleen väliin. Syöttö- ja tuotelinjat oli lämmitetty $200\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilaan, etteivät vesi ja hiilivedyt päässeet kondensoitumaan. Reaktorin jälkeen tuotevirta ohjattiin kaasukromatografeille GC (I), joilla hiilivedyt, H_2 , CO , CO_2 ja vesi saatiin analysoidua. Kahden sarjassa olevan GC:n jälkeen tuotevirta kuivattiin kondensoimalla vesi ja hiilivedyt pallojäähdyttimellä (J). Kuivan kaasun tilavuusvirta mitattiin kaasukellolla (K). Ainetaseiden laskemiseksi oli myös syötön koostumus analysoitava, minkä vuoksi jokaisen kokeen alussa syöttö ohjattiin reaktorin ohi nollalinjaa pitkin kaasukromatografeille. Tarvittaessa, kun ainoastaan kuivan kaasuvirran suuruutta haluttiin mitata, voitiin myös GC:t ohittaa (katkoviivat).

10.1 Reaktori

Höyryreformointireaktori oli kvartsilasista valmistettu jatkuvatoiminen putkireaktori, jonka ulkohalkaisija oli käytetystä reaktorista riippuen 8-12 mm ja pituus 550 mm. Reaktorin sisään oli asennettu termoelementti, jonka kautta reaktorin ja katalyyttipedin lämpötila voitiin mitata. Ensimmäisessä reaktorissa (a) oli kavennuskohta, jonka yläpuolelle voitiin kvartsivillan avulla pakata piikarbidipeti (SiC). Reaktoria käytettiin pääasiassa uunin lämpötilaprofiilin määrittämiseen. Uunin lämpötilaprofiilin perusteella suunniteltiin toinen reaktori (b), jonka katalyyttipedin kohta oli lämpötilaprofiilin suhteen optimaalisella korkeudella. Kyseiseen reaktoriin oli asetettu sintteri, jonka päälle saatiin pakattua piikarbidipeti ja katalyyttipeti. Molemmat putkireaktorit on esitetty kuvassa 13. Koska reaktori oli valmistettu kvartsilasista, voitiin reaktiot suorittaa korkeissa lämpötiloissa. Painetta ($> 1,25$ barg) kvartsilasinen reaktori ei tosin kestänyt, minkä vuoksi syöttövirran painetta oli tarkkailtava.



Kuva 14. Höyryreformointilaitteiston a) testi- ja b) tutkimuksissa käytetty putkireaktori. Merkinnot l_1 ja l_2 määrittelevät pakatun pedin sijainnin.

10.2 Katalyytti

Tutkimuksissa käytetty katalyytti oli kokeellinen raskaiden hiilivetyjen höyryreformointikatalyytti. Katalyytti oli valmistettu impregnoimalla Al_2O_3 -kantajalle, jonka partikkelikoko oli 0,2-0,3 mm. Katalyytti oli peruskatalyytti, joten siihen ei oltu lisätty alkalimetalleja. [65]

Katalyytti (0,1 g) pakattiin putkireaktoriin kahden SiC-kerroksen väliin ohueksi katalyyttipediksi (2-3 mm). Käytetyn SiC:n partikkelikoko oli 0,15-0,18 mm, joten katalyytti ei päässyt virran mukana kulkeutumaan SiC-kerroksen läpi. NiO-katalyytti oli pelkistettävä ennen varsinaista höyryreformointia. Koska pelkistys oli suoritettava reaktio-olosuhteita (500-800 °C) korkeammassa lämpötilassa, valittiin pelkistyslämpötilaksi 900 °C. Pelkistyksen ajan (1 h) katalyyttipedin läpi syötettiin vety/argon-seosta (1:1) virtausnopeudella 200 cm³/min (NTP), minkä jälkeen reaktori jäähdytettiin haluttuun reaktiolämpötilaan. Jäähdytyksen aikana katalyyttipedin läpi virtasi 50 cm³/min (NTP) argonia. Tulosten toistettavuuden kannalta reaktori oli pakattava huolellisesti ja pelkistys oli aina suoritettava samalla menetelmällä. Kun esivalmistelumenetelmiä ei muutettu, vaikuttivat ainoastaan prosessiolosuhteet saatuihin tuloksiin.

11 Analyysimenetelmä

Syöttö- ja tuotevirta analysoitiin kahdella toisiinsa sarjaan kytketyllä kaasukromatografilla (Hewlett Packard 5890 Series II Gas Chromatograph). Kaasukromatografeilla (Master ja Slave), jotka ottivat näytteitä suoraan tuotevirrasta, oli yhteensä kolme eri kolonnia. Masteriin oli asennettu esikolonne (HP-Retention Gap, 5 m x 0,32 mm), joka haarautui kahteen rinnakkaiseen DB-1 ja Pora Plot Q -kolonnein, ja Slaven kolonne oli pakattu aktiivihieilellä.

11.1 DB-1 -kolonni

Analyysissä käytetty DB-1 -kolonni (30 m x 0,32 mm x 3 µm) oli pooliton peruskolonni. Kolonnin faasi oli 100 % dimetyylipolysiloksaania ($-\text{[O-Si(CH}_3)_2\text{]-}$), joka kesti korkeita lämpötiloja (-60-280/300 °C) [66]. Kaasukromatografian detektorina käytettiin FI- (Flame Ionisation) detektoria, jolloin kyseisellä kolonnilla voitiin erottaa mm. pitkät ja aromaattiset (tolueeni, bentseeni) hiilivedyt [67]. Pienet hiilivedyt (C_1 ja C_2) saattoivat menetelmästä riippuen kuitenkin osua osittain päällekkäin, minkä vuoksi kevyet hiilivedyt erotettiin lisäksi rinnakkaisella Pora Plot Q -kolonnilla.

11.2 Pora Plot Q -kolonni

Käytetty Pora Plot Q -kolonni (25 m x 0,32 mm x 10 µm) oli verrattavissa HP-Plot Q -kolonniin, jonka faasi oli polystyreeni-divinyylibentseeniä [66]. Detektorina käytettiin FID:ä. Kyseisellä kolonnilla saatiin erotettua ja analysoitua mm. CH_4 , eteeni, etaani, hiilivedyt (C_3 - C_{12}), hapot ja isomeerit (C_1 - C_3) [67].

11.3 Pakattu kolonni

Slave-kromatografiin oli asennettu aktiivihiilellä pakattu kolonni (~1,7 m x 3 mm). Kolonnissa oli aktiivihiilen lisäksi 2 % skvalaania ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$), jonka kiehumispiste oli välillä 210-215 °C (1 mmHg), mikä rajoitti uunin käyttölämpötilaa. Detektorina käytettiin sekä FID:ä että TCD:ä. FID:illä saatiin analysoitua kevyet hiilivedyt, kuten metaani, eteeni ja etaani. TC- (Thermal Conductivity) detektorilla, joka tunnistaa komponentit niiden lämmönjohtokyvyn avulla, saatiin analysoitua H_2O , Ar, CO, CO_2 , CH_4 , eteeni ja etaani. Kun kantokaasuna käytettiin heliumia, saatiin H_2 (negatiivinen piikki) analysoitua kvalitatiivisesti. TCD:n analyysitarkkuus oli 0,5 %, kun FID:illä päästiin 0,05 %:iin [67]. Koska tuotevirran vesi jäi osittain kiinni aktiivihiileen, oli sen piikki leveä ja analyysi täten vain kvalitatiivinen. Ajon loputtua kolonnista huuhdeltiin isommat hiilivedyt ja mahdollisesti sinne jäänyt vesi pois.

12 Esivalmistelut

Ennen varsinaisia kokeita oli Ar-, CO₂-, H₂- ja O₂-massavirtaussäätimet, kaasukello, kiehutin, uuni sekä analysointimenetelmät testattava ja kalibroitava sopivalle virtausalueelle. Sopiva virtausalue valittiin kirjallisuuden ja laitteiden kapasiteettien perusteella.

12.1 Massavirtaussäätimien kalibrointi

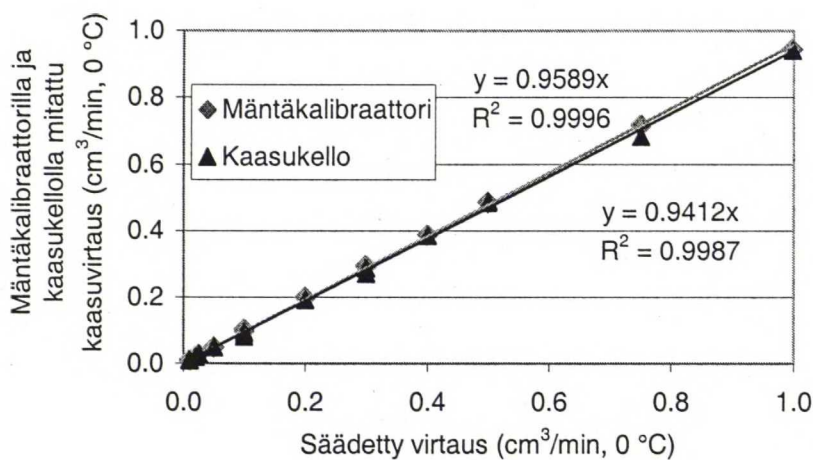
Kaasujen Ar, CO₂, O₂ ja H₂ massavirtaussäätimet (Brooks 5850E Series Mass Flow Controller) kalibroidiin mäntäkalibraattorilla (BIOS DryCal Model DC-2M Flow Calibrator). Argonkaasun kokonaisvirtausalue oli 1000 cm³/min ja muiden kaasujen 500 cm³/min. Massavirtaussäätimien virhe oli 10 % kokonaisvirtausalueesta. Massavirtaussäätimien syöttöpuolen käyttöpaine oli 5 bar ($p_{\max} = 100$ bar).

Virtaussäätimien nollassa asetettiin kohdalleen. Säätimille asetettiin säätöarvo (%), joka oli tietty prosentti kokonaisvirtausalueesta. Mäntäkalibraattorilla mitattiin kaasujen tilavuusvirtaa, minkä vuoksi kaasujen vastinkertoimia ei tarvinnut ottaa huomioon. Mitatut virtaukset standardisoitiin 0 °C lämpötilaan. Tulokseksi saatiin standardisuorat 'säätöarvo vs. standardivirtaus' referenssilämpötilassa 0 °C (liite 11). Koska massavirtasäätimet säätivät virtausta massan perusteella, ei lämpötilan vaikutusta tarvinnut ottaa huomioon. Standardisuorien yhtälöistä saatiin halutuille virtauksille laskettua asetettavat säätöarvot (%).

12.2 Kaasukellon kalibrointi

Kaasukellolla (Kimmon SK-25 UL) oli tarkoitus mitata kuivan ulostulokaasun virtausta. Jäähdyttämällä reaktorin tuotevirta saatiin vesi ja isommat hiilivedyt poistettua virrasta. Tämän jälkeen tuotevirta johdettiin kaasukellolle, joka mittasi tilavuusvirtausta huoneenlämpötilassa. Mitattu virtausnopeus standardisoitiin 0 °C lämpötilaan.

Kaasukello kalibroitiin mäntäkalibraattorilla. Ar-, CO₂-, O₂- ja H₂-kaasuja syötettiin sekä mäntäkalibraattorin että kaasukellon läpi, jolloin molemmilla mitattiin kaasusyötön virtausnopeuksia huoneenlämpötilassa. Virtausnopeudet standardisoitiin 0 °C lämpötilaan. Kaasukellolla ja mäntäkalibraattorilla mitatut virtausnopeudet (cm³/min) on esitetty säätöarvon (cm³/min), joka oli laskettu liitteen 11 kuvaajista, funktiona kuvaajassa 15. Kaasukellon mittaustulokset vastasivat hyvin sekä mäntäkalibraattorilla mitattuja että virtaussäätimellä säädettyjä arvoja.



Kuva 15. Mäntäkalibraattorilla ja kaasukellolla mitatut kaasujen virtausnopeudet (cm³/min) suhteutettuna säädettyyn kaasuvirtaukseen (cm³/min) standardilämpötilassa (0 °C).

12.3 Kiehuttimen testaus

Nestepumpuilla (Agilent Technologies 1100 Series Isocratic Pump) syötetyt vesi ja hiilivety höyrystettiin kiehuttimella. Kiehutin muodostui lämmityspatruunasta (100 x 10 mm, T_{max} = 450 °C), jonka ympärille oli kierretty n. 20 kierrosta 1/16''-kapillaariputkea, jossa höyrystettävä nesteseos virtasi. Kiehutin eristettiin ympäristöstään, jotta lämmitysteho olisi ollut mahdollisimman hyvä. Lämpötila-anturi, jolla mitattiin höyrystymislämpötilaa T_m, oli asetettu kapillaariputken ja eristeen väliin, kun taas lämpötila-anturi, jonka avulla säädettiin panoslämmittimen lämpötilaa T_s, oli kapillaariputken ja panoslämmittimen välissä. Kiehuttimelle oli etsittävä sopiva asetustilämpötila, jolla haluttu määrä

vettä, *n*-heptaania sekä näiden seosta (10-200 cm³/min NTP(g)) voitiin höyrystää [28]. Koska kirjallisuudessa hiilivetyjen virtaus höyryreformointikokeissa oli keskimäärin 0,1-0,5 cm³/min (l) ja veden 0,4-1,24 cm³/min (l) [8,16,22,24,26,27,35], testattiin kiehuttimen kapasiteettiä myös tarvittua isommilla virtausnopeuksilla (300-1600 cm³/min NTP (g)). Nestemäisten komponenttien kokonaisvirtaus, kun H₂O/C-suhde on 3, oli tällöin 0,5-1,7 cm³/min.

Kiehuttimeen syötettiin vettä (1,0, 1,25, 1,5 ja 2 cm³/min) ja *n*-heptaania (1,0, 1,25, 1,5 ja 2 cm³/min), sekä niiden seosta (0,7, 1,07, 1,7 cm³/min), jossa vettä oli stoikiometriaan nähden kolminkertainen määrä. Vesi oli testatuista komponenteista vaikeampi höyrystää, minkä vuoksi veden höyrystämisen perusteella määritettiin kiehuttimen asetuslämpötila. Veden virtausnopeudeksi asetettiin 1,0 ja 1,25 cm³/min ja kiehuttimelle säädettiin lämpötila, joka höyrysti veden tasaisesti. Veden höyrystymistä tarkkailtiin sekä silmämääräisesti että höyrystymislämpötilan avulla. Tulokset on esitetty liitteen 12 kuvassa 1.

Kun höyrystymislämpötila stabiloitui, oli lämmönsiirto saavuttanut tasapainon. Kun höyrystymislämpötila nousi, oli kiehuttimen teho liian iso, jolloin ylimääräinen lämpö siirtyi höyryyn. Kun teho oli liian pieni, putosi höyrystymislämpötila alle kiehumislämpötilan, eikä se saavuttanut stationääritilaa, jolloin veden höyrystyminen oli epätasaista. Veden höyrystymisen minimilämpötilaksi saatiin kokeiden perusteella 110 °C, jolloin asetusarvon oli oltava 300 °C, jotta kiehuttimen teho olisi varmasti riittävä. Myös suurempien virtausmäärien 1,5, 2,0 ja 5,0 cm³/min (pumpun maksimikapasiteetti) höyrystymistä tutkittiin. Mittaustulokset on esitetty liitteen 12 kuvassa 2. Koska höyrystymislämpötila oli stabiili eikä lähtenyt laskuun, vaikka virtausmäärää nostettiinkin, höyrystyi syötetty vesi tasaisesti kaikilla tutkituilla virtausnopeuksilla.

Seuraavaksi tutkittiin *n*-heptaanin ja vesi-*n*-heptaani -seoksen höyrystymistä, mikä osoittautui helpommaksi kuin puhtaan veden höyrystäminen (liite 12 kuvat 3 ja 4). Vesi-*n*-heptaani -seoksen höyrystyminen oli verrattavissa puhtaan *n*-heptaanin höyrystymiseen, vaikka vettä oli höyryreformointireaktion stoikiometriaan verrattuna kolminkertainen määrä. Höyrystymislämpötila oli vain hieman pienempi kuin puhtaalla *n*-heptaanilla ja saavutti stationääritilan yhtä nopeasti. Tehtyjen kokeiden perusteella kiehutin oli riittävän tehokas

höyrystämään haluttuja ja pumpun kapasiteetin mukaisia määriä vesi-*n*-heptaani-seosta.

12.4 Uunin lämpötilaprofiilin määrittäminen

Uunin (Carbolite Furnace Model 2416CG) lämpötilaprofiilin määrittämisen tarkoituksena oli löytää katalyyttipedille tasainen lämpötila-alue, jossa reaktion lämpötila oli hyvin hallittavissa. Uuni oli jaettu kolmeen lohkoon (I, II ja III). Keskimmäisen lohkon (II) lämpötila asetettiin testattavaan lämpötilaan (500-900 °C). Uloimpien lohkojen (I, III) arvoiksi asetettiin 0--180, mikä kuvasi kyseisten lohkojen lämpötilaeroa keskimmäiseen. Mitä suurempi lämpötilaero lohkojen välille asetettiin, sitä terävämpi ja tarkempi lämpötilaprofiili saatiin muodostettua. Asetuslämpötilan lisäksi tutkittiin syötetyn kaasun virtausnopeuden sekä SiC-pedin vaikutusta lämpötilaprofiiliin.

Uunin lämpötilaprofiilia mitattiin alueella 100-350 mm uunin alalaidasta (0 mm). Lämpötilaprofiilin määrittämiseen käytetyn testireaktorin pituus oli 550 mm, yläosan ulkohalkaisija 12 mm ja alaosan 8 mm (kuva 13(a)). Reaktori oli uunissa siten, että molemmista päistä 50 mm jäi uunin ulkopuolelle. Putkireaktorin sisällä oli termoelementti ($d_o = 3$ mm, $d_i = 1$ mm), josta reaktorin lämpötilaa mitattiin. Määrittäminen suoritettiin siirtämällä anturia reaktorin sisällä 10 mm välein. Lämpötilan annettiin stabiloitua joka mittausvälissä. Mittaustuloksista piirrettiin lämpötilaprofiili reaktorin pituuden funktiona. Lämpötilaprofiilista saatiin määritettyä optimaalinen katalyyttipedin sijainti, jossa uunin lämpötila oli tasainen.

Uunin lämpötilaprofiili määritettiin argonsyötöllä lämpötiloissa 500, 600 ja 900 °C, joista 500 °C oli minimireaktiolämpötila ja 900 °C pelkistyslämpötila. Testatut argonkaasun virtausnopeudet olivat 100, 300, 500 ja 1000 cm³/min. Kun lämpötilaprofiilin huippukohta oli selvitetty, testattiin myös SiC-pedin vaikutusta lämpötilaprofiiliin. Reaktori täytettiin kvartsivillasta ($l_1 = 138$ mm) ylöspäin pii-karbidilla siten, että myös lämpötilaprofiilin huippukohta peittyi ($l_2 = 238$ mm).

Lämpötilaprofiilin huippu sijaitsi 220-230 mm kohdalla uunin alalaidasta, mikä oli tarkalleen uunin (450 mm) keskivälissä. Virtausnopeus ja SiC-peti eivät vaikuttaneet uunin lämpötilaprofiilin huipun sijaintiin, kuten liitteen 13 kuvaajista 1, 2 ja 3 voidaan havaita. Suuremmalla virtausnopeudella lämpötilaprofiilin päät siirtyivät hieman virran mukana ja pakatun pedin yli muodostui, etenkin isommilla virtausnopeuksilla ja isommissa lämpötiloissa, paine-ero, mikä aiheutti lämpötilaprofiilissa notkahduksen juuri ennen piikarbidipetiä. Optimaalisesti mitoitettulla reaktorilla (kuva 13 b) ei pakattu peti ollut enää yhtä korkea, jolloin paine-erolla ei myöskään ollut yhtä merkittävää vaikutusta reaktorin lämpötilaan.

Koeajon aikana oli reaktorin lämpötilan pudottava katalyyttipedin jälkeen mahdollisimman nopeasti, jotta reaktorissa ei pääsisi tapahtumaan sivureaktioita, kuten hiilivetyjen krakkautumista. Sivureaktioiden ehkäisemiseksi pidettiin uunin päät mahdollisimman viileinä asettamalla uloimpien lohkojen lämpötilat mahdollisimman alhaisiksi. Tällöin reaktorin lämpötila putosi 100 mm matkalla 50 °C.

12.5 Kaasukromatografien kalibrointi

Höyryreformointireaktioiden tuotevirta analysoitiin kaasukromatografeilla. Jotta muodostuvat tuotteet saatiin erotettua toisistaan, oli kaasukromatografien lämpötilaohjelmat, näytteen koko, virtaukset ja paineet kolonneissa asetettava kohdalleen. Kolonnien paine ja kantokaasun virtausnopeus vaikuttivat sekä muodostuneiden piikkien sijaintiin että leveyteen. Nostamalla painetta, tulivat komponentit nopeammin ja kapeampina piikkeinä ulos kolonnista. Liian suurella paineella komponenttien piikit saattoivat kuitenkin osua osittain päällekkäin. Kolonniin ohjatun näytteen koko asetettiin sopivaksi GC:n split/splitless- ja septum purge -virtausta sekä kantokaasun virtausnopeutta säätämällä. Hyvä kantokaasun ja split/splitless-virtauksen suhde oli välillä 50-200. Taulukkoon 18 on koottu kaasukromatografeille asetetut paineet ja virtaukset, joilla tutkitut komponentit saatiin erotettua. Myös GC:n kaasupullojen ulostulopaineet oli asetettava kohdalleen. Synteettisen ilman paine oli 2,6 bar, H₂:n 1,3 bar ja

heliumin (Aux) 8,0 bar, jolloin FID:t saatiin sytytettyä ja kolonnien paineet säädettyä halutuiksi.

Taulukko 18. Kaasukromatografien paineet ja virtausnopeudet, joilla höyryreformointireaktion komponentit saatiin erotettua.

| GC | Master | Slave | |
|--|-------------|-------|---------|
| Head pressure (psi) | 11 | 22 | |
| Septum Purge (cm ³ /min) | 3,35 | - | |
| Split/splitless (cm ³ /min) | 120 | - | |
| Kolonni | Pora Plot Q | DB-1 | Pakattu |
| Aux(cm ³ /min) | 22,9 | 19,4 | 0,0 |
| H ₂ (cm ³ /min) | 38,0 | 41,1 | 98,6 |
| Ilma (cm ³ /min) | 380 | 465 | 405 |
| Kantokaasu (cm ³ /min) | 0,92 | 1,96 | 58,3 |
| Split-suhde (50-200) | 130,4 | 61,2 | - |

Käytettyjen lämpötilaohjelmien pituudet olivat 48 min (Master) ja 47 min (Slave). Koska DB-1 ja Pora Plot Q -kolonnit olivat samassa uunissa, oli niiden lämpötila-ohjelma suunniteltava huolella. Ensimmäiset 5 min uunin lämpötila pidettiin 30 °C:ssa, minkä jälkeen molempien uunien lämpötiloja nostettiin tasaisesti 5 °C minuutissa. Masterin uunin maksimilämpötila oli 220 °C, joka saavutettiin, kun analyysiä oli ajettu 42 minuuttia. Viimeiset 5 minuuttia uuni pidettiin maksimilämpötilassa, jolloin isoimmat komponentit ehtivät ulos kolonneista. Slaven lämpötila voitiin nostaa vain 140 °C:een, jonka uuni saavutti jo 27 minuutin ajan jälkeen. Kun Slaven analyysiä oli ajettu 40 minuuttia, huuhdeltiin pakatusta kolonnista aktiivihilleen kiinnittyneet isommat komponentit.

Pakatulla kolonnilla oli lähinnä tarkoitus erottaa kevyet komponentit Ar, N₂, CO, CO₂, H₂ ja H₂O, joita FI-detektori ei tunnistanut. Ongelmallisimmat komponentit olivat Ar ja CO, joiden piikit tulivat 1-2 minuutin aikana. Tällöin uunin lämpötila oli vielä 30 °C:ssa, minkä vuoksi lämpötilaohjelmaa muuttamalla komponenttien erottumista toisistaan ei voitu parantaa. Ainoastaan jäähdyttämällä, mikä olisi ollut paljon CO₂:ta kuluttava menetelmä, olisi uunin lämpötila saatu alle 30 °C, jolloin kolonniin erotuskyky olisi ollut parempi.

Kun virtaukset, paineet ja lämpötilaohjelmat oli saatu kohdalleen, kalibroitiin kaasukromatografit. Komponenttien retentioajat saatiin määritettyä, kun GC:ille

syötettiin komponentteja sekä puhtaina että seoksina. Käytetyllä lämpötilaohjelmalla määritetyt komponenttien retentioajat eri kolonneilla on koottu taulukkoon 19.

Taulukko 19. Käytetyllä lämpötilaohjelmalla määritetyt komponenttien retentioajat (min) eri kolonneilla.

| Komponentti | Retentioaika (min) | | |
|---------------------------------|--------------------|--------|-------------|
| | Pora Plot Q | DB-1 | Pakattu |
| H ₂ | - | - | 0,569 (neg) |
| Ar | - | - | 1,870 |
| N ₂ | - | - | 2,210 |
| CO | - | - | 2,850 |
| CH ₄ | 4,218 | 1,996 | 7,738 |
| CO ₂ | - | - | 15,512 |
| C ₂ H ₄ | 8,187 | 2,080 | 26,188 |
| H ₂ O | - | - | 27,697 |
| C ₂ H ₆ | 9,970 | 2,127 | 29,544 |
| C ₃ H ₈ | 19,313 | 2,406 | - |
| C ₄ H ₈ | 28,504 | 3,251 | - |
| C ₅ H ₁₂ | 36,231 | 4,88 | - |
| C ₆ H ₁₄ | 42,563 | 10,331 | - |
| C ₇ H ₁₆ | - | 15,481 | - |
| C ₁₂ H ₂₆ | - | 36,130 | - |

DB-1 -kolonnilla erotettujen suoraketjuisten hiilivetyjen (C₅-C₁₂) pinta-alojen vastinkertoimet ovat noin 1,0. Kaasujen ja veden vastinkertoimet saatiin määritettyä argonin suhteen syöttämällä kaasukromatografeille kaasuseoksia, joiden komponenttien moolisuhteet tunnettiin. TC-detektorilla analysoitujen kaasujen vastinkertoimet on esitetty taulukossa 20. Vedyn ja veden vastinkertoimien virhe oli suuri, joten niiden osalta analyysi oli ainoastaan suuntaa-antava. TC-detektorilla analysoidut komponentit suhteutettiin DB-1 -kolonnilla erotettuihin hiilivetyihin metaanilla, joka saatiin analysoitua molemmilla kaasukromatografeilla.

Taulukko 20. TC-detektorilla analysoitujen kaasujen molaariset vastinkertoimet argonin suhteen.

| Komponentti | Vastinkerroin | Virhe |
|------------------|---------------|--------|
| H ₂ | 187 | ± 43 |
| Ar | 1,00 | ± 0,00 |
| CO | 0,97 | ± 0,02 |
| CH ₄ | 1,23 | ± 0,01 |
| CO ₂ | 0,84 | ± 0,08 |
| H ₂ O | 0,60 | ± 0,33 |

12.6 Esikokeet

Esikokeiden tarkoitus oli määrittää sopiva syöttövirta sekä selvittää syötön pitoisuuksien vaikutus kaasukromatografien analyysitarkkuuteen. Argonin, heptaanin ja veden seosta syötettiin nollalinjaa pitkin kaasukromatografeille. Kokonaisvirraksi valittiin 200 cm³/min (NTP), jolloin linjaston paine oli hallittavissa. Taulukossa 21 on esitetty tutkitut syöttösuhteet. Heptaanin pitoisuus pidettiin vakiona, jolloin vesipitoisuuden vaikutus analyysiin voitiin havaita.

Taulukko 21. Tutkitut syöttösuhteet ja niiden vaikutus putkiston paineeseen, kun kokonaisvirtausnopeus oli 200 cm³/min (NTP).

| H ₂ O/C (mol/mol) | Argon (V-%) | <i>n</i> -Heptaani (V-%) | Vesi (V-%) | p (barg) |
|------------------------------|-------------|--------------------------|------------|----------|
| 0 | 96 % | 4 % | 0 % | |
| 1 | 68 % | 4 % | 28 % | 1,60 |
| 2 | 40 % | 4 % | 56 % | 1,40 |
| 3 | 12 % | 4 % | 84 % | 1,05 |

Tehtyjen kokeiden perusteella kokonaisvirtausnopeus oli liian iso, sillä putkien paine nousi yli 1,0 barg:n. Tulevia kokeita varten valittiin kokonaisvirtausnopeudeksi 100 cm³/min (NTP), jolloin linjaston paine pysyisi riittävän alhaisena. Myös inertin määrää voitiin tällöin säätää laajemmin, koska sen havaittiin vaikuttavan paineen nousuun eniten.

13 Höyryreformointireaktion olosuhteiden selvittäminen

Koelaitteiston ja analytiikan testauksen sekä esikokeiden jälkeen voitiin aloittaa kokeet, joissa oli tarkoitus selvittää *n*-heptaanin (Fluka, $\geq 99,5$ %) höyryreformoinnille olosuhdeikkuna siten, että katalyyttipedin lämpötila oli hyvin hallittavissa. Höyryreformointikokeiden tutkitut parametrit olivat lämpötila, syötön kokonaisvirtausnopeus, inertin pitoisuus ja katalyytin määrä. Syötön $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -suhde pidettiin vakiona. Reaktori oli pakattava jokaista ajoa varten. Pakattu reaktori asetettiin uunin ja sille tehtiin painetesti (0,5 barg, 10 min).

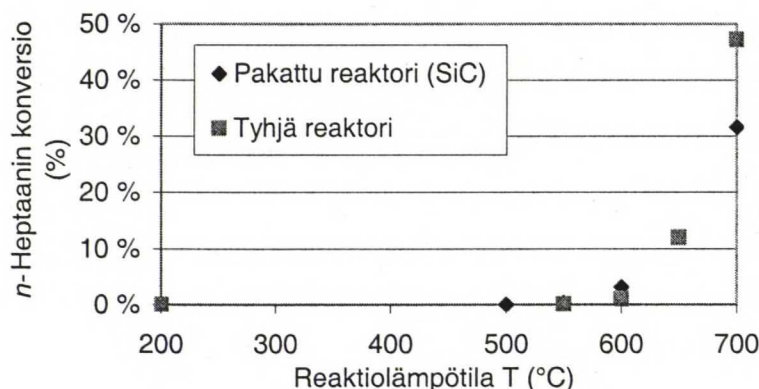
13.1 Terminen hajoaminen

Termisen hajoamisen perusteella oli tarkoitus rajata höyryreformointikokeiden lämpötila-alueita. Reaktorin katalyyttipedin paikalle (220-230 mm uunin alalaidasta) asetettiin SiC-peti (0,3820 g). Syötön kokonaisvirtausnopeus ja koostumus valittiin esikokeista saatujen tulosten perusteella. Kokonaisvirtausnopeus asetettiin $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (NTP), jolloin reaktorin paine (0,75 barg) pysyi hallinnassa. Inertin pitoisuudeksi valittiin 50 % ja $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -suhteeksi 3 mol/mol. Lämpötila, jossa hajomaistuu tuotteita alkoi muodostua, haarukoitiin väliltä 500- 700 °C. Syöttö ohjattiin aluksi nollalinjaa pitkin ja analysoitiin GC:lla. Tämän aikana uunin keskilohko (II) lämmitettiin tutkittuun lämpötilaan. Päätyjen (I ja III) arvoiksi asetettiin -100 °C. Kun uunin lämpötila oli stabiloitunut, ohjattiin syöttö reaktoriin. Reaktorin tuotevirrasta otettiin näytteitä, kunnes reaktio oli stabilisoitunut, minkä jälkeen siirryttiin seuraavaan lämpötilaan. Taulukossa 22 on esitetty syötettyjen komponenttien asetusarvot ja tilavuusvirrat NTP:ssa sekä tutkituissa lämpötiloissa.

Taulukko 22. Syötettyjen komponenttien asetusarvot ja tilavuusvirrat NTP:ssa sekä tutkituissa lämpötiloissa.

| Komponentti | Asetusarvo | V_g (cm ³ /min) | | | | |
|------------------------|----------------------------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | | NTP | 500 °C | 550 °C | 600 °C | 700 °C |
| Argon | 5,3 % | 50,0 | 141,6 | 150,7 | 159,9 | 178,2 |
| <i>n</i> -Heptaani (l) | 0,015 cm ³ /min | 2,3 | 6,4 | 6,9 | 7,3 | 8,1 |
| Vesi (l) | 0,038 cm ³ /min | 47,7 | 135,1 | 143,9 | 152,6 | 170,1 |
| Kokonaiskaasuvirtaus | | 100,0 | 283,2 | 301,5 | 319,8 | 356,4 |

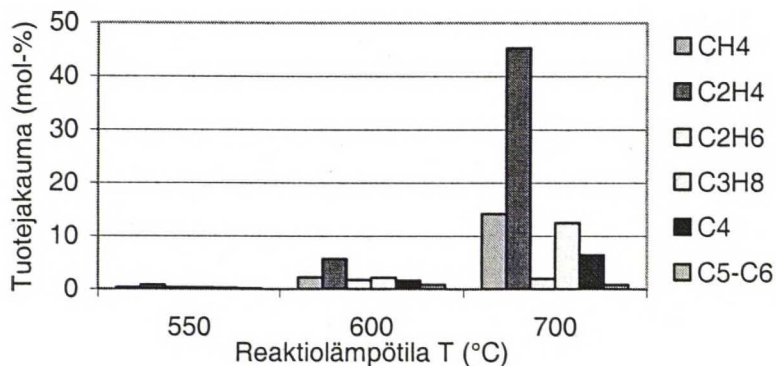
Termistä hajoamista tutkittiin myös tyhjällä reaktorilla. Tutkittu lämpötila-alue oli 550-700 °C. Reaktio-olosuhteet pidettiin samoina kuin kokeissa, joissa reaktori oli pakattu piikarbidilla. *n*-Heptaanin konversio sekä tyhjässä että pakatussa reaktorissa on esitetty kuvassa 16. Konversio laskettiin DB-1 -kolonnilla erotettujen hiilivetyjen hiilitaseesta.



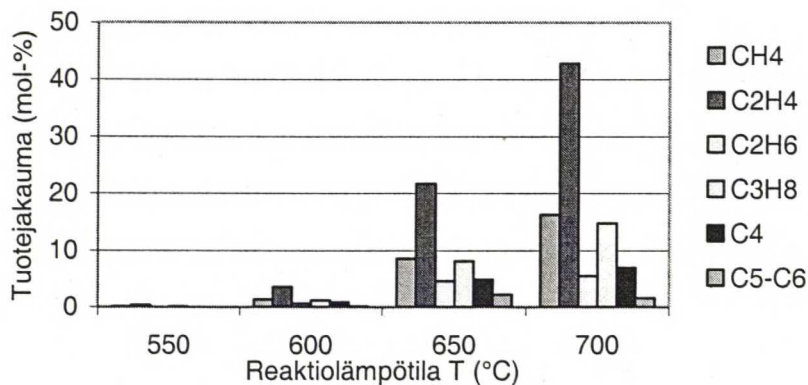
Kuva 16. *n*-Heptaanin termisen hajoaminen lämpötilan funktiona, kun H₂O/C-suhde oli 3 mol/mol ja kaasujen tilavuusvirta oli 100 cm³/min (NTP), josta inerttiä oli 50 %.

Termisen krakkauksen tuotevirta koostui pääosin metaanista ja eteenistä. Selektiivisyydet metaaniksi ja eteeniksi paranivat reaktorin lämpötilan noustessa ja olivat 700 °C:ssa noin 20 % ja 58 %. Selektiivisyys eteeniksi oli kuitenkin korkeimmillaan (80,2 %) tyhjässä reaktorissa, kun lämpötila oli alhainen (550 °C). Tällöin *n*-heptaanin konversio oli vielä erittäin pieni, eikä termisen krakkauksen rinnalla todennäköisesti tapahtunut muita reaktioita. Tyhjässä reaktorissa saavutettiin hieman paremmat selektiivisyydet metaaniksi ja eteeniksi kuin pakatussa reaktorissa, jossa komponenttien viipymäaika katalyyttipedissä saattoi

vaihdella. Hiilen oksideja ei termisessä krakkauksessa muodostunut. Tyhjässä reaktorissa muodostui 700 °C:ssa myös vetyä, joka saatiin analysoidua vain kvalitatiivisesti. Tuotejakauma pakatulla ja tyhjällä reaktorilla on esitetty kuvaajissa 17 ja 18.



Kuva 17. Termisen hajoamisen tuotejakauma pakatulla reaktorilla, kun H₂O/C-suhde oli 3 mol/mol ja kaasujen tilavuusvirta 100 cm³/min (NTP), josta inertin pitoisuus oli 50 %.



Kuva 18. Termisen hajoamisen tuotejakauma tyhjällä reaktorilla, kun H₂O/C-suhde oli 3 mol/mol ja kaasujen tilavuusvirta 100 cm³/min (NTP), josta inertin pitoisuus oli 50 %.

13.2 Höyryreformointikokeet

Varsinaisissa höyryreformointikokeissa oli tarkoitus rajata optimiolosuhteita *n*-heptaanin höyryreformointireaktiolle. Katalyyttinä käytettiin kaupallista Ni/Al₂O₃-katalyyttiä (0,05 ja 0,1 g). Höyryreformointikokeissa tutkittiin eri olosuhteiden vaikutusta reaktion konversioon ja selektiivisyyteen. Syötön vesi-*n*-heptaani -suhteeksi asetettiin kirjallisuuden mukaan 3 mol/mol, sillä katalyytin epäiltiin koksautuvan tätä pienemmillä veden syöttösuhteilla. Tutkitut lämpötilat olivat 500, 600 ja 700 °C. Höyryreformointia tutkittiin myös syötön eri kokonaisvirtausnopeuksilla (100 ja 130 cm³/min (NTP)) ja laimennussuhteilla (Ar 35, 50 ja 70 %).

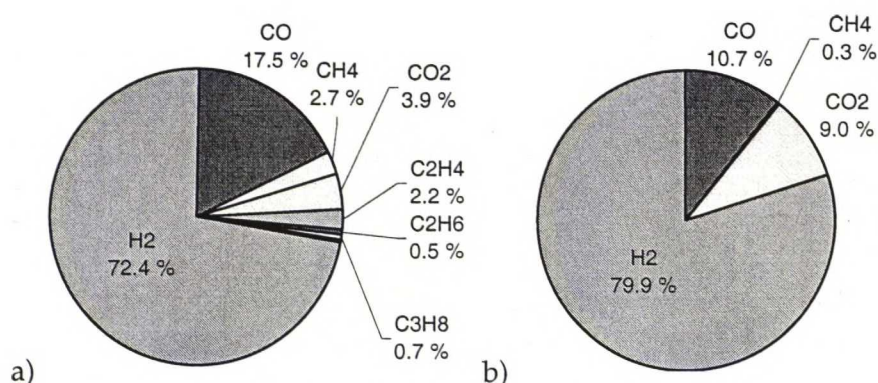
NiO-katalyytti asetettiin reaktoriin piikarbidipetien väliin siten, että katalyyttipeti sijaitsi reaktorin puolella välissä (225 mm uunin alalaidasta). Piikarbidia punnittiin noin 0,2 g, jolloin yhden SiC-pedin korkeudeksi käytetyssä reaktorissa tuli noin 5 mm. Itse katalyyttipedin korkeus reaktorissa oli 2-3,5 mm, jolloin koko pedin korkeudeksi saatiin 11-13,5 mm. Katalyytti pelkistettiin reaktorin painetestin jälkeen. Kun reaktori oli katalyytin pelkistyksen jälkeen jäähdytetty haluttuun lämpötilaan, suljettiin reaktorissa oleva katalyytti argonkehään, minkä aikana syötöstä otettiin näytteitä nollalinjaa pitkin. Kun syötön koostumus oli analysoitu, johdettiin syöttö reaktoriin. Katalyyttipedin lämpötila lähti välittömästi laskuun, mikä johtui katalyyttipedissä tapahtuvista endotermisistä reaktioista. Näytteitä voitiin analyysin keston vuoksi ottaa tuotevirrasta tunnin välein. Analysoiduista tuloksista laskettiin *n*-heptaanin konversio ja tuotevirran koostumus hiili-, happi- ja vetytaseiden avulla.

Kokeet aloitettiin 0,1 g katalyytillä 500 °C lämpötilassa. Syötön kokonaisvirtausnopeus oli 100 cm³/min (NTP), josta inerttiä argonkaasua oli 50 %, *n*-heptaania 2,3 % ja vettä 47,7 %. GHSV oli 7,9·10⁴ l/h. Katalyytti kuitenkin deaktivoitui ensimmäisten 15 minuutin aikana, minkä jälkeen reaktio ei enää edennyt. Tämä voitiin havaita uunin lämpötilaprofiilista, jossa lämpötilan muutosta ei tapahtunut 15 minuutin ajon jälkeen. Katalyytin koksautuminen oli niin voimakasta, että reaktori meni tukkoon, jolloin paine lähti nousuun, ja ajo oli keskeytettävä. Korkeammissa lämpötiloissa höyryreformointireaktio ehti

pidemmälle, jolloin koksaantumista tapahtui vähemmän. Siitä huolimatta, että katalyytti koksaantui myös 700 °C lämpötilassa, oli *n*-heptaanin konversio 1,25 tunnin ajon jälkeen edelleen lähes 100 %. Tuotevirrassa oli STR-tuotteiden lisäksi pieniä määriä metaania, eteeniä, etaania ja propaania. Tuotevirran H₂/CO-suhde 3,9 mol/mol oli höyryreformointireaktion stoikiometriaan nähden liian iso, mikä todennäköisesti johtui katalyytin koksaantumisesta.

Koska katalyytti koksaantui voimakkaasti ja *n*-heptaanin konversio oli lähes 100 %, oli katalyytin määrää pienennettävä (0,05 g), jolloin reagoivien komponenttien viipymäaika katalyyttipedissä lyheni (2 s → 1 s). GHSV kasvoi kaksinkertaiseksi 1,6·10⁵ 1/h. Ensimmäinen näyte otettiin vasta, kun tuotevirta oli ehtinyt stabiloitua. Hetkellä 4,25 min saatiin *n*-heptaanin konversioksi 96,1 %. Näytteen vetypitoisuus oli hiilipitoisuuteen nähden erittäin korkea, joten virta ei ollut ehtinyt stabiloitua riittävästi tai katalyytti koksaantui heti reaktion alussa voimakkaasti, jolloin osa hiilestä jäi katalyyttipetiin. Myös pienempi määrä katalyyttiä koksaantui voimakkaasti ja aiheutti reaktorissa paineen nousun, minkä vuoksi ajo piti keskeyttää noin 20 minuutin jälkeen, eikä seuraavaa näytettä ehditty ottaa.

Katalyytin pelkistystapaa päätettiin muuttaa siten, että Ar/H₂-syöttö ohjattiin katalyyttipedin läpi jo reaktorin lämmityksen aikana. Näin pyrittiin Ni-katalyytin korkeissa pelkistyslämpötiloissa tapahtuva sintrautuminen ehkäisemään. Edellinen koe toistettiin uutta pelkistysmenetelmää käyttäen ja näyte otettiin 15 minuutin kuluttua käynnistyksestä, jolloin konversioksi saatiin 97,4 %. Katalyytin koksaantuminen tapahtui hitaammin ja kokeesta saatiin otettua näyte myös 59 minuutin kuluttua käynnistyksestä, jolloin *n*-heptaanin konversio oli 92,5 %. Vaikka katalyytti deaktivoitui ajan funktiona, ei kevyitä hiilivetyjä juuri muodostunut. Pelkistysmenetelmän muuttamisen huomattiin parantavan koetuloksia. *n*-Heptaanin konversio parani vain hieman (96,1 % → 97,4 %), mutta STR-tuotteiden selektiivisyyttä saatiin parannettua, sillä kevyitä hiilivetyjä ei metaania lukuun ottamatta enää muodostunut, mikä voidaan havaita kuvaajista 19 a) ja b).

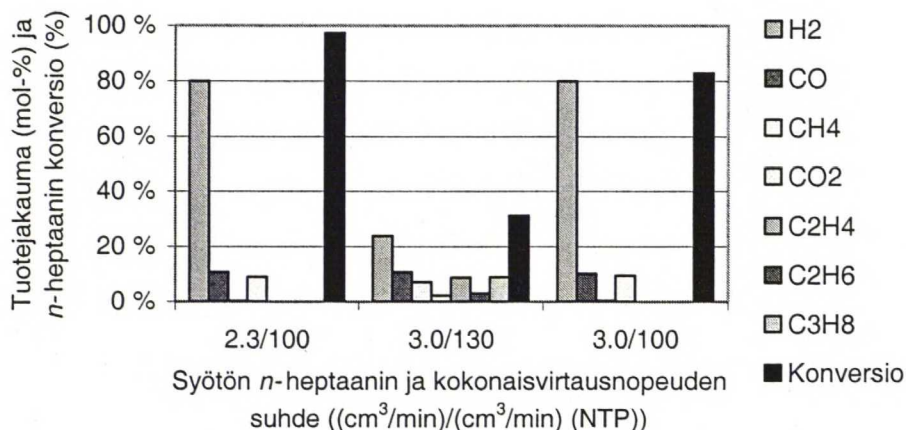


Kuva 19. Tuotejakauma a) vanhalla ja b) uudella pelkistysmenetelmällä, jossa Ar/H₂-virta ohjattiin katalyyttipedin läpi jo reaktorin lämmityksen aikana.

Pelkistysmenetelmän muuttaminen ei kuitenkaan vaikuttanut muodostuneen koksen määrään, joka saatiin määritettyä Leco SC-444 -analysaattorilla. Kokonaishiilipitoisuus oli molemmilla katalyyteillä noin 50 %. Piikarbidi (SiC), jota oli mahdollisesti jäänyt katalyyttinäytteen sekaan, ei hajonnut hiilipitoisuuden määrittämissä lämpötilassa 1300 °C, joten sen sisältämä hiili ei vaikuttanut mittaustuloksiin. Näytteen sisältämä piikarbidiä tosin nosti analysoidun näytteen massaa ja vaikutti sitä kautta hiilipitoisuuteen, mutta muutos ei ollut merkittävä. Puhtaamman tuotejakauman vuoksi, katalyytti päätettiin jatkossa pelkistää uudella menetelmällä.

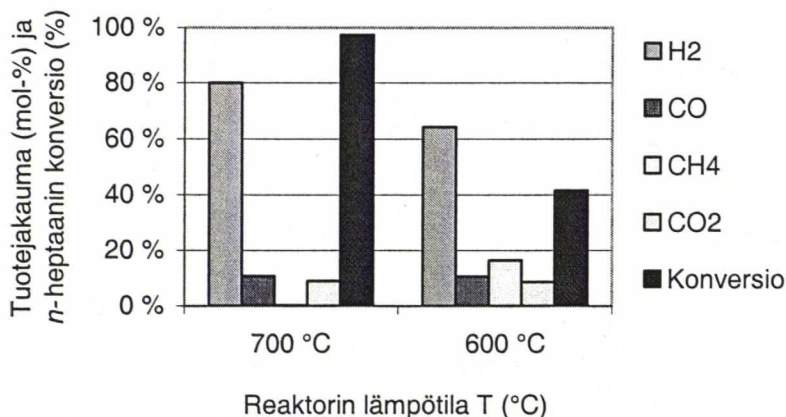
Seuraavaksi tutkittiin syötön kokonaisvirtausnopeuden vaikutusta 700 °C lämpötilassa. Kokonaisvirtausnopeus nostettiin 130 cm³/min (NTP):iin, jolloin reaktorin paine oli kokeen alussa 0,85 barg. GHSV oli 2,1·10⁵ 1/h. Syötön koostumus (H₂O/C = 3 mol/mol, Ar 50 %) pidettiin vakiona, jolloin heptaanivirran (3,0 cm³/min (NTP)) suhdetta katalyytin määrään saatiin nostettua entisestään. Viipymäaika lyheni 0,7 sekuntiin. Tuotevirta analysoitiin hetkellä 8 min, jolloin *n*-heptaanin konversioksi saatiin vain 31,3 %. Tuotevirrasta löytyi höyryreformointituotteiden lisäksi kevyitä hiilivetyjä aina heksaaniin asti. Kun *n*-heptaanin ja veden virtausnopeudet pidettiin nyt vakiona (3,0 cm³/min ja 62,0 cm³/min (NTP)) ja inertin määrää pienennettiin 35 %:iin siten, että syötön kokonaisvirtausnopeus oli jälleen 100 cm³/min (NTP), saatiin *n*-heptaanin konversioksi 82,9 %. Tuotevirrassa ei myöskään ollut kevyitä hiilivetyjä. Syötön kokonaisvirtausnopeus ja GHSV vaikuttivat näin ollen höyryreformointireaktion

konversioon ja tuotejakaumaan enemmän kuin *n*-heptaanin pitoisuus, mikä on havaittavissa kuvaajassa 20.



Kuva 20. Syötön *n*-heptaanin ja kokonaisvirtausnopeuden vaikutus *n*-heptaanin konversioon ja tuotevirran jakaumaan (mol-%), kun H₂O/C oli 3 mol/mol ja reaktorin lämpötila oli 700 °C.

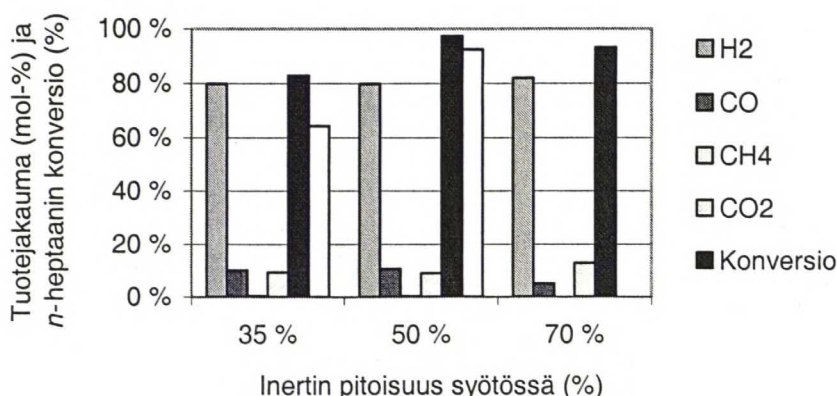
Reaktorin lämpötilan vaikutusta tutkittiin myös 0,05 g määrällä katalyyttiä. Katalyytti koksaantui 600 °C lämpötilassa nopeasti ja menetti aktiivisuutensa noin 10 minuutissa, kuten isommalla katalyyttimäärällä (0,1 g) lämpötilassa 500 °C tehdyssä kokeessa oli tapahtunut. Tuotevirrasta ehdittiin kuitenkin ottaa näyte ja konversioksi saatiin 41,7 %.



Kuva 21. Lämpötilan vaikutus *n*-heptaanin konversioon ja tuotejakaumaan (mol-%), kun H₂O/C oli 3 mol/mol ja syötön kokonaisvirtaus oli 100 cm³/min (NTP), josta inertin määrä oli 50 %.

n-Heptaanin höyryreformoinnin tuotejakauma muodostui vedystä, hiilen oksideista ja metaanista, joten termistä hajoamista ei katalyytin deaktivoitumisesta huolimatta tapahtunut. Tuotevirran CH₄/CO -suhteen huomattiin eri lämpötiloissa vastaavan metanointireaktion termodynaamisen tasapainon suhteita. Lämpötilassa 600 °C metaania muodostui enemmän, kun taas 700 °C:ssa hiilimonoksidia oli enemmän. Myös konversioiden huomattiin vastaavan höyryreformoinnin termodynaamisia laskelmia, joissa reaktorissa muodostui myös metaania (liite 5).

Lopuksi tutkittiin syötön koostumuksen vaikutusta STR-reaktion konversioon ja tuotejakaumaan. Inertin argonkaasun pitoisuudeksi asetettiin 35, 50 ja 70 %. Syötön H₂O/C-suhde oli edelleen 3 mol/mol ja kokonaisvirtaus 100 cm³/min (NTP). Kun inertin pitoisuutta nostettiin (70 %), pienenivät *n*-heptaanin (1,4 cm³/min (NTP)) ja veden virtaukset (28,6 cm³/min (NTP)). Tällöin *n*-heptaanin konversio oli parempi ja selektiivisyys metaaniksi pieneni. Kun inertin pitoisuus oli vain 35 %, muodostui reaktorissa STR-tuotteiden lisäksi myös pieniä määriä kevyitä hiilivetyjä: eteeniä, etaania ja propaania. Tällöin oli myös *n*-heptaanin konversio pienempi (82,9 %), koska *n*-heptaania oli suhteessa katalyytin määrään enemmän. Tunnin ajon jälkeen oli *n*-heptaanin konversio, kyseisessä kokeessa enää 64,3 %, joten katalyytin deaktivoituminen oli voimakkaampaa, kun inerttiä oli syötössä vähemmän. Deaktivoituminen ei vaikuttanut STR-tuotteiden jakaumaan, mutta niiden selektiivisyys pieneni hieman, joten reaktorissa oli muodostunut kevyitä hiilivetyjä. Inertin pitoisuuden vaikutus tuotejakaumaan ja *n*-heptaanin konversioon on esitetty kuvaajassa 22.



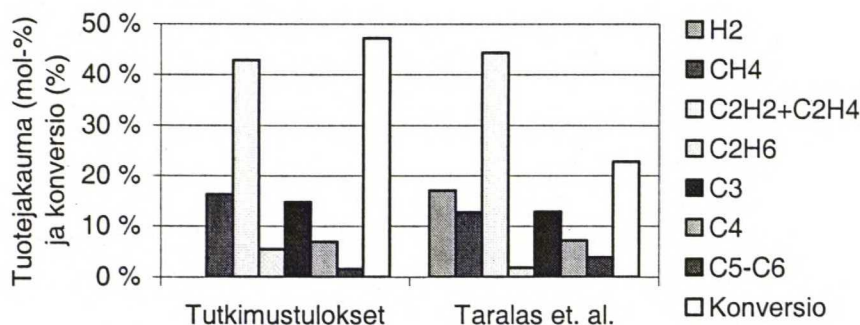
Kuva 22. Syötön inertin pitoisuuden vaikutus *n*-heptaanin konversioon (15 min ja 1 h) ja tuotejakaumaan (mol-%) (15 min), kun H₂O/C oli 3 mol/mol, syötön kokonaisvirtaus oli 100 cm³/min (NTP) ja reaktorin lämpötila oli 700 °C.

Katalyytti regeneroitiin ajon loputtua Ar/O₂ -virralla (100 cm³/min) 700 °C lämpötilassa 20 minuutin ajan, koska voimakkaasti koksautunut katalyytti oli vaikea saada ulos reaktorista. Regenerointivirran happipitoisuus oli 20 %.

13.3 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

Kokeellinen osa aloitettiin reformointilaitteiston suunnittelulla ja kokoamisella. Rakennettu reformointilaitteisto testattiin, ja se todettiin toimivaksi. Aluksi tutkittiin termistä krakkautumista, joka eteni *n*-heptaanilla lähes termodynamiikan mukaisesti (s. 66). *n*-Heptaanin termisen krakkautuminen alkoi lämpötilassa 550 °C ja tuotejakaumasta suurimman osan muodostivat lämpötilasta riippumatta eteeni ja metaani. Tuotevirrassa oli lisäksi kevyitä hiilivetyjä aina heksaaniin asti, joten termisen krakkautumisen rinnalla tapahtui myös muita reaktioita. Kevyiden hiilivetyjen osalta termisen krakkauksen tuotejakauma vastasi erittäin hyvin Taralas *et. al.* julkaisemia tuloksia (kuvaaja 23). He olivat tutkineet *n*-heptaanin termistä krakkausta tyhjässä reaktorissa, johon oli syötetty vesihöyryä H₂O/C -suhteella 3 mol/mol [26]. Kokonaisvirtausnopeus, joka oli 800-1000 cm³/min, oli lähes kymmenkertainen tutkimuksissa käytettyihin virtauksiin verrattuna, mikä selittää sen, että heidän reaktorissa (d = 15,4 mm) *n*-heptaanin konversio oli 700 °C lämpötilassa jäänyt

puolet pienemmäksi (23 %). Myös heillä oli muodostunut 700 °C vetyä, jota tehdyissä tutkimuksissa ei saatu analysoitua kuin kvalitatiivisesti.



Kuva 23. *n*-Heptaanin termisestä krakkauksesta saatujen tulosten vertailu Taralas *et. al.*:n julkaisemiin tuloksiin tyhjässä reaktorissa, kun syötön H₂O/C- suhde oli 3 mol/mol ja lämpötila oli 700 °C [26].

Höyryreformointikokeissa tarkasteltiin eri reaktio-olosuhteiden vaikutusta *n*-heptaanin konversioon ja tuotejakaumaan. Katalyytin määrän pienentäminen (0,1 g → 0,05 g) paransi höyryreformointituotteiden selektiivisyyttä, mutta ei oleellisesti vaikuttanut konversioon. Lähtöaineiden ja tuotteiden viipymäaika katalyyttipedissä lyheni katalyytin määrää vähentämällä puoleen (2 s → 1 s), ja GHSV kasvoi nopeuteen $1,6 \cdot 10^5$ 1/h, jolloin sivureaktioita tapahtui vähemmän. Katalyytin määrää ei kuitenkaan voitu pienentää enempää, koska katalyyttipedin pakkaaminen ei olisi onnistunut toistettavasti. Katalyyttiä ei myöskään voitu laimentaa, koska SiC:n partikkelikoko oli pienempi, jolloin seoksesta ei olisi saatu riittävän homogeenistä. *n*-Heptaanin viipymäaika katalyyttipedissä oli lyhennettävä nostamalla virtausnopeutta.

Kokonaisvirtausnopeutta kasvattamalla ($130 \text{ cm}^3/\text{min}$ (NTP)) saatiin viipymäajaksi 0,7 s, jolloin katalyyttipedin läpi virtasi samassa ajassa suurempi määrä reagenssia. GHSV oli $2,1 \cdot 10^5$ 1/h. Kun *n*-heptaania oli suhteessa enemmän, ei kaikki *n*-heptaani ehtinyt reagoida katalyytin aktiivisilla paikoilla, jolloin konversio jäi alhaiseksi. Isolla kokonaisvirtausnopeudella tuotejakauma laajeni, mikä todennäköisesti johtui siitä, että keskenään reagoivia lähtöaineita ja tuotteita oli enemmän. Toisaalta, kun *n*-heptaania syötettiin enemmän, mutta inerttiä oli vain 35 % syötöstä ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$, GHSV $1,6 \cdot 10^5$ 1/h), ei kevyitä

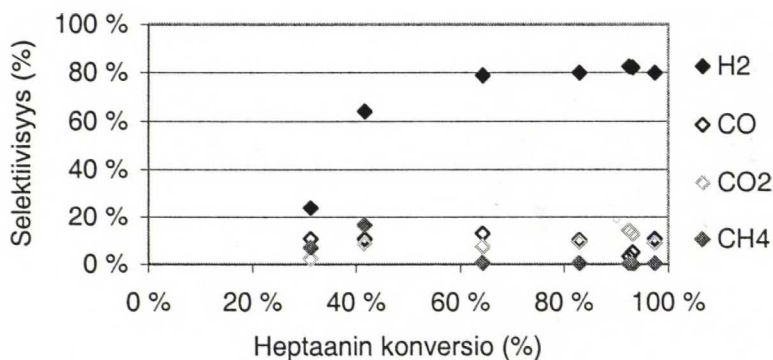
hiilivetyjä metaania lukuun ottamatta muodostunut. Näin ollen oli kokonaisvirtausnopeudella suurempi vaikutus tuotejakaumaan kuin *n*-heptaanin määrällä. Kun kokonaisvirtausnopeus oli suurempi, siirtyi katalyyttipedin lämpövirran mukana, mikä havaittiin jo uunin lämpötilaprofiilia määritettäessä (liite 13). Tällöin reaktori ei aksiaalisessa suunnassa jäähtynyt yhtä nopeasti, jolloin termistä krakkausta saattoi esiintyä reaktorissa katalyyttipedin jälkeenkin. Kokonaisvirtausta ei näin ollen kannata nostaa liikaa ($GHSV < 2,0 \cdot 10^5 \text{ l/h}$), mutta lähtöaineiden pitoisuuksia muuttamalla voidaan päästä olosuhteisiin, joissa *n*-heptaanin höyryreformoinnin kinetiikkaa voidaan tarkastella.

Myös syötön inertin määrän vaikutusta tutkittiin. Kun inerttiä oli vähemmän, oli *n*-heptaania ja vettä suhteessa katalyytin määrään enemmän, jolloin tuotevirrassa oli STR-tuotteiden lisäksi pieniä määriä kevyitä hiilivetyjä. Reaktorin paine ei noussut pienillä inertin määrillä yhtä voimakkaasti. Tämä saattoi johtua suuremmasta vesimäärästä ($62 \text{ cm}^3/\text{min}$ (NTP)), joka ehkäisi katalyytin koksautumista. Pienillä Ar-pitoisuuksilla päästiin pienempiin *n*-heptaanin konversioihin, kun taas isoilla Ar-pitoisuuksilla oli vaikutusta tuotevirran CO- ja CO₂-koostumuksiin. Vedyn selektiivisyyteen (80 %) inertin määrä ei vaikuttanut. Kokeiden perusteella on syötön laimennussuhteella vaikutusta STR-reaktion kulkuun, minkä vuoksi syötön koostumuksen vaikutusta on tutkittava laajemmin.

Korkeissa lämpötiloissa (700 °C) katalyytti ei deaktivoitunut yhtä voimakkaasti kuin matalissa lämpötiloissa (500 ja 600 °C), sillä *n*-heptaanin konversio oli vielä tunnin ajon jälkeen 0,05 grammalla katalyyttiä yli 90 % ja suurin osa tuotteista oli edelleen höyryreformointituotteita. Metaanin pitoisuus pieneni metanointi-reaktion termodynamiikan mukaisesti lämpötilan funktiona, jolloin selektiivisyys synteesikaasuksi parani. Hiilimonoksidin (11 %) ja -dioksidin (9 %) selektiivisyyksissä ei lämpötilaa nostettaessa WGS-reaktion termodynamiikan mukaisesti tapahtunut merkittäviä muutoksia.

Kokeissa, joissa käytettiin uutta pelkistysmenetelmää, huomattiin höyryreformointituotteiden selektiivisyyden paranevan heptaanin konversion funktiona (kuva 24). Isoilla heptaanin konversioilla olivat muutokset höyryreformointituotteiden selektiivisyydessä pienemmät ja siten vaikeammin

havaittavissa. Reaktio-olosuhteilla ja katalyytin deaktivoitumisella ei huomattu olevan vaikutusta höyryreformointituotteiden selektiivisyyksiin. Suzuki *et al.* julkaisemat tulokset lentopetrolin höyryreformoinnista 800 °C:ssa olivat saman suuntaiset, kun katalyyttinä oli Ni/Al₂O₃ lisäksi tutkittu Ru/Al₂O₃:a [16]. Kun lähtöaineena oli käytetty *n*-butaania, katalyyttinä nikkeliä ja rodiumia, ja kantajamateriaaleina oli tutkittu ZrO₂:a, Al₂O₃:a ja SiO₂:a oli tulos ollut päinvastainen [19]. Metaanin selektiivisyys parani konversion kasvaessa, joten metanointireaktion termodynaaminen tasapaino ei *n*-butaanilla matalissa lämpötiloissa tehdyissä kokeissa vaikuttanut tuotejakaumaan.



Kuva 24. STR-tuotteiden selektiivisyys *n*-heptaanin konversion funktiona.

Höyryreformointireaktioiden optimiolosuhteiden valintaan vaikuttavat *n*-heptaanin konversion ja tuotteiden selektiivisyyden lisäksi katalyytin koksautuminen. Vaikka vettä oli syötetty stoikiometriaan nähden kolminkertainen määrä, oli katalyytin koksautuminen erittäin voimakasta. Katalyytin aktiivisista paikoista deaktivoitui kuitenkin vain osa, koska reaktorissa muodostui edelleen STR-tuotteita. Ajon alussa, kun katalyytti ei vielä ollut ehtinyt deaktivoitua, oli höyryreformointituotteiden selektiivisyys hieman parempi. Deaktivoinnin seurauksena höyryreformoinnin, WGS:n ja metanoinnin rinnalle eteni muita reaktioita, koska reaktorissa oli synteesikaasun lisäksi muodostunut kevyitä hiilivetyä. Kun höyryreformointikatalyytti ei ole riittävän aktiivinen, tapahtuu höyryreformoinnin rinnalla tehtyjen kokeiden perusteella termistä krakkautumista, mikä saattaa haitata höyryreformointitutkimuksia etenkin, kun ollaan yli 600 °C lämpötiloissa. Sivureaktioita saattoi esiintyä *n*-heptaanin termisen krakkauksen lisäksi myös muodostuneiden tuotteiden välillä.

Katalyytti koksaantui voimakkaasti myös pienillä *n*-heptaanin pitoisuuksilla (Ar 70 %) aiheuttaen reaktorissa paineen nousun. Tällöin katalyytti oli koksaantunut vain yläpinnalta, mikä kuitenkin riitti tukkimaan reaktorin. Koska katalyytti koksaantui jo *n*-heptaanilla näin voimakkaasti, ei *n*-dodekaanin höyryreformointia voida tutkia, ennen kuin katalyytistä on saatu muokattua stabiilimpi.

Tulosten perusteella ei käytetyllä katalyytillä voida mennä alle 700 °C lämpötiloihin, koska Ni/Al₂O₃-katalyytti koksaantui liikaa, minkä seurauksena katalyytti deaktivoituu. Höyryreformointireaktioita ei kyseisillä virtausnopeuksilla kannatta myöskään tutkia 700 °C korkeammissa lämpötiloissa, sillä *n*-heptaanin konversio oli jo 700 °C:ssa lähes 100 %. GHSV:n on oltava n. 1,6-2,1·10⁵ 1/h, jotta STR-tuotteiden selektiivisyys olisi hyvä ja reaktorin lämpötila helpommin hallittavissa. Heptaanin virtausnopeutta kasvattamalla saadaan konversiota pudotettua, jolloin lämpötilan vaikutusta reaktionopeuteen voidaan tutkia myös korkeammissa lämpötiloissa.

Tuloksia tarkasteltaessa on hyvä muistaa vedyn ja veden heikko analyysitarkkuus, minkä vuoksi muodostuneen vedyn määrä oli laskettava happi- ja vetytaseiden avulla. Vettä ei aina saatu edes kvalitatiivisesti analysoitua, vaikka sitä oli syötetty stoikiometriaan nähden ylimäärin. Tuotevirrasta saatiin analysoitua vain suorat hiilivedyt ja hiilen oksidit, sillä mm. aromaattisia yhdisteitä ei oltu kalibroitu GC:lle. Analysoiduista hiilen oksideista saatiin laskettua reagoineen veden määrä, jolloin reagoineen *n*-heptaanin ja veden sekä tuotevirran kevyiden hiilivetyjen määristä saatiin laskettua muodostuneen vedyn määrä. Tehdyissä kokeissa muodostui aina metaania, mutta siltä varalta, ettei metaania muodostu, on GC:den välille kehitettävä GC-kerroin, jolla eri GC-grammien tulokset saadaan suhteutettua toisiinsa.

14 Jatkotutkimusehdotukset

Katalyytin stabiilisuus optimiolosuhteissa on erityisen tärkeää. Koska katalyytti koksaantui käytetyissä olosuhteissa, on katalyyttiä modifioitava stabiilisuuden parantamiseksi. Emäksisiä promoottoreita, kuten MgO tai CaO , on impregnoitava katalyytille ja niiden vaikutusta koksaantumiseen on tämän jälkeen testattava useammassa lämpötilassa, ja muokatuille katalyytille on tehtävä ajallisesti pitkiä deaktivoitukokeita. Myös isompia vesi/hiilivety-syöttösuhteita ja korkeampia lämpötiloja on koksen muodostumisen ehkäisemiseksi testattava. Mikäli koksaantuminen ei promoottorien lisäyksen myötä vähene, on etsittävä kokonaan uusia katalyyttejä ja emäksisempiä kantajamateriaaleja tai monoliitteja, jotka eivät mene tukkoon, vaikka koksia muodostuisikin. Kun katalyytistä on saatu stabiilimpi, voidaan reaktio-olosuhteiden vaikutusta tutkia laajemmin ja dodekaanin höyryreformointi-reaktioiden tutkimus voidaan aloittaa.

Reaktio-olosuhdeikkunaa on jatkossa tarkennettava. Hiilivedyn virtausnopeuden ja katalyytin määrän optimaalinen suhde, jolla katalyyttipedin lämpötila on hallittavissa, on selvitettävä. Sopiva lämpötila-alue ja syötön koostumus, joilla katalyytin deaktivoituminen saadaan minimoitua ja hiilivetyjen konversiota ja STR-tuotteiden selektiivisyyttä nostettua, on määritettävä. Myös reaktioajan vaikutusta on etenkin ensimmäisten 15 minuutin aikana tutkittava, jolloin reaktorin lämpötila lähtee voimakkaaseen laskuun. Kun reaktio-olosuhdeikkunan määrityksen lisäksi analytiikka on saatu viimeistelyä ja katalyytin stabiilisuutta on saatu parannettua, voidaan heptaanin ja dodekaanin höyryreformointireaktioiden kineettiset kokeet aloittaa. Ennen kineettisten kokeiden aloittamista on vielä varmistettava, ettei aineensiirto rajoita reaktionopeutta. Ulkoisen aineensiirron vaikutuksen tutkimiseksi on reaktorin lämpötilan, katalyyttipartikkelin koon ja kaasun virtausnopeuden vaikutusta reaktionopeuteen tutkittava. Sisäistä aineensiirtoa on vaikeampi välttää, koska siihen vaikuttavat katalyytin partikkelikoon lisäksi muut fysikaaliset ominaisuudet.

Dodekaanin lisäksi on malliyhdisteisiin hyvä lisätä muita kaupallisten polttoaineiden komponentteja vastaavia yhdisteitä, kuten heksadekaania ja

aromaattisia ja syklisiä hiilivetyjä. Kunkin malliaineen reaktiivisuutta on tällöin tutkittava erikseen, minkä jälkeen niistä voidaan tehdä kaupallista polttoainetta vastaava seos. Näin saadaan entistä tarkemmin simuloitua bensiinin ja dieselin koostumusta, ja tutkittua niiden käyttäytymistä höyryreformointireaktioissa. Isompien hiilivetyjen tutkiminen on käytännössä kuitenkin hankalaa ja tulee todennäköisesti vaatimaan pieniä muutoksia reformointilaitteistossa. Laitteistolla voidaan jatkossa testata myös muita reformointimenetelmiä, joissa hiilivedyn ja vesihöyryn lisäksi reaktoriin voidaan syöttää joko happea tai vetyä. Eri reformointimenetelmillä voidaan vaikuttaa mm. tuotejakaumaan, ja syöttämällä happea voidaan mahdollisesti vähentää katalyytin koksautumista. Kun kokonaisreaktion entalpiaa saadaan pienennettyä ja katalyytin koksautumista vähennettyä, on reaktorin lämpötila paremmin hallittavissa.

15 Yhteenveto

Kulkuneuvoissa ollaan siirtymässä polttomoottorin käytöstä polttokennoihin. Polttokennoon syötetty vety voidaan muuttaa tehokkaasti energiaksi, jolloin päästöjä syntyy polttomoottoreita vähemmän. Puhtaan vedyn tai metaanin syöttäminen ja varastointi kulkuneuvoon on kuitenkin ongelmallista ja vaarallista, minkä vuoksi nestemäisiä hiilivetyjä on tutkittu. Niiden etuja ovat mm. valmis jakelusysteemi sekä tilavuuteen nähden suuri vetytiheys, jolloin ne toimivat turvallisena vetyvarastona.

Kulkuneuvossa kaupallisista polttoaineista, bensiinistä ja dieselistä, saadaan höyryreformoinnilla tuotettua vetyä, joka syötetään polttokennoon. Kaupallisten polttoaineiden haittapuolena ovat kuitenkin niiden sisältämät aromaattiset hiilivedyt sekä rikkiyhdisteet, jotka deaktivoivat höyryreformoinnissa perinteisesti käytettyä nikkelikatalyyttiä. Katalyytin deaktivoinnin ehkäisemiseksi on joko syötön haitallisten komponenttien pitoisuuksia pienennettävä, katalyyttiä prosessin aikana regeneroitava tai kehitettävä kokonaan uusia rikin- ja koksinkestäviä katalyyttejä. Alkuaineiden jaksollisen järjestelmän VIII-ryhmän metallit on todettu hyviksi höyryreformointi-

katalyyteiksi. Etenkin Rh-, Ru-, Pd-, Pt- ja Ir-metalleja on tutkittu. Rodiumia ja ruteniumia on pidetty aktiivisimpina ja palladiumia sekä platinaa selektiivisimpinä katalyytteinä. Stabiilimpia katalyyttejä ovat olleet rodium, palladium ja iridium, joista iridiumilla ei koksia ole muodostunut lainkaan. Jalometallit ovat kuitenkin kalliita, minkä vuoksi niitä voidaan hyödyntää vain, jos aktiivisuus osoittautuu niin hyväksi, että tarvittava katalyytin määrä on huomattavasti pienempi kuin nikkelikatalyyteillä. Toistaiseksi jalometalleja käytetään lähinnä tutkimusasteella.

Kirjallisuuden perusteella Langmuir-Hinshelwoodin ensimmäisen kertaluvun reaktion mukainen malli kuvaa parhaiten raskaiden hiilivetyjen höyryreformoinnin kinetiikkaa. Täysin luotettavaa, yhtenäistä mallia ei toistaiseksi ole vielä löytynyt, sillä aktiivisen metallin lisäksi myös käytetyt kantajat ja promootorit vaikuttavat reaktion mekanismiin. Höyryreformoinnin rinnalla etenee katalyytillä lisäksi muita reaktioita, kuten metanointi ja vesikaasun siirtoreaktio, joiden termodynaaminen tasapaino vaikuttaa komponenttien H_2 , CO , CO_2 ja CH_4 tuotejakaumaan.

Koska höyryreformoinnilla tuotettu vety syötetään höyryreformoinnin jälkeen polttokennoon, on tuotevirta mahdollisesti puhdistettava. Kaikki polttokennot eivät siedä mm. höyryreformoinnissa muodostuvaa hiilimonoksidia tai rikin yhdisteitä kuin vain pieninä pitoisuuksina. Myöskään nestemäisiä hiilivetyjä ei voida syöttää polttokennoon. Tämän vuoksi on hiilivetyjen konversion ja vedyn selektiivisyyden oltava mahdollisimman korkeita, jotta höyryreformoinnin jälkeen ei tarvitsisi suorittaa vedyn puhdistusta.

Tutkimusosassa selvitettiin eri höyryreformointiprosessien termodynamiikkaa bensiinin ja dieselin malliaineiden, *n*-heptaanin ja *n*-dodekaanin, reaktioiden avulla. Puhdasta adiabaattista höyryreformeria ei laskelmien perusteella voida toteuttaa, koska adiabaattinen lämpötilan muutos on jo pienilläkin hiilivetyjen konversioilla merkittävä. Myöskään metaanin muodostuminen, joka pienentää höyryreformointireaktion muodostumisentalpiaa, ei riitä pienentämään adiabaattista lämpötilan muutosta riittävästi. Autoterminen höyryreformointi, jossa höyryreformoinnin rinnalla tapahtuu osittaishapetusta, voidaan suorittaa termoneutraalisti. Tällöin vedyn selektiivisyys laskee, koska osittaishapetuksessa

muodostuu suhteessa enemmän hiilimonoksidia. Reaktoriin on lisäksi syötettävä hapetta tai ilmaa. Alhaisissa lämpötiloissa paineistettusti ajettava adiabaattinen esireformointi voidaan myös suorittaa lähes termoneutraalisti. Esireformerin tarkoitus on muuttaa hiilivedyt pienemmiksi yhdisteiksi, jotka seuraavassa vaiheessa höyryreformoidaan polttokennon pinnalla synteesikaasuksi, jolloin koksia ei muodostu. Koska esireformerin lämpötila on alhainen ja paine korkea, ovat päätuotteita synteesikaasun sijasta metaani ja hiilidioksidi. CO_2 -pitoisuus halutaan kuitenkin minimoida, koska se johtaa höyryreformoinnin rinnalla etenevään hiilivetyjen kuivareformointiin, joka taas pienentää polttokennon vetysaantoa.

Tutkimusosassa rakennettiin jatkuvatoiminen laitteisto, jolla *n*-heptaanin termistä krakkautumista ja höyryreformointia tutkittiin lähes isotermisesti. Ennen varsinaisia kokeita tehtiin esivalmisteluja. Kaasujen massavirtasäätimet ja kaasukello kalibroitiin, kiehutin testattiin ja uunin lämpötilaprofiili määritettiin. Lisäksi kaasukromatografrit kalibroitiin ja niille suunniteltiin analyysimenetelmät. Höyryreformointireaktioille etsittiin olosuhdeikkuna, jossa reaktioita oli helppo seurata ja katalyyttipedin lämpötila oli hyvin hallittavissa. Tutkittuja parametreja olivat katalyytin määrä, syötön kokonaisvirtausnopeus, inertin pitoisuus ja reaktorin lämpötila. Syötön $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -suhde oli 3 mol/mol.

Tulosten perusteella alifaattisten hiilivetyjen höyryreformointireaktiot on käytetyllä $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalyytillä suoritettava vähintään 700 °C lämpötilassa, jotta konversio on riittävän korkea eikä katalyytti koksaa liian nopeasti. Käytetyllä reaktorilla on *n*-heptaanin viipymäajan oltava alle 2 s, jotta reaktion kulkua voidaan seurata ja reaktorin lämpötila pysyy hallinnassa. Syötön GHSV on oltava $1,6\text{--}2,1 \cdot 10^5 \text{ l/h}$, jota isommilla virtauksilla STR-tuotteiden selektiivisyys pienenee huomattavasti. Säättämällä syötön $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -suhdetta ja inertin pitoisuutta päästään alueelle, jossa STR-reaktion kinetiikkaa voidaan tutkia.

Tehdyt kokeet osoittivat, että $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalyytti koksautuu todella helposti. Katalyyttiä on jatkossa muokattava stabiilimmaksi lisäämällä emäksisiä promootoreita tai uusia katalyytti- ja kantajamateriaalivaihtoehtoja on etsittävä, jotta raskaiden hiilivetyjen höyryreformointireaktioiden alkunopeuksia voidaan tutkia ja reaktioille voidaan määrittää kineettinen malli.

16 Viitteet

- [1] Winder, R., DaimlerChrysler fuel cell powered car record, *European Chemical News* 76 (2009) 10-16.6.2002, s.31.
- [2] Salonen, J., Vaihtoehtoiset voimanlähteet tulevat, *Helsingin Sanomat, Auto ja Liikenne*, 1.6.2002, s.E1.
- [3] Törmänen, E., Polttokennoista tuli Kanadan pörssikupla, *Tekniikka ja Talous*, 8.5.2002, s.26.
- [4] Brown, L. F., A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 381-397.
- [5] Kumar, R. V., Cole, J. A., Lyon, R. K., Unmixed reforming: an advanced steam reforming process, *American Chemical Society Fuel Chemistry Division Preprints* 44(4) (1999) 894-898.
- [6] Sebastian, P. J., Materials for hydrogen production & storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 1257.
- [7] Pitault, I., Forissier, M., Meille, V., Means of storage and in situ production of hydrogen in vehicles, *Proceedings in Future energy systems and technology for CO₂ abatement*, Antwerpen 2002, ss.193-199.
- [8] Ming, Q., Allen, L., Healey, T., Irving, P., Thomson, W. J., Development of sulfur tolerant catalysts for steam reforming of gasoline and diesel fuels, *American Chemical Society Fuel Chemistry Division Preprints* 46(2) (2001) 641-643.
- [9] Lomax, F. D. Jr., Reardon, J. P., Barbour, J. P., Improved system and integrated chemical reactor for hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons, for *H₂gen Innovations Inc.* WO 02/02220 A1, 10.1.2002.
- [10] Rostrup-Nielsen, J. R., Rostrup-Nielsen, T., Technology for large scale hydrogen production, *6th World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne 2001.

- [11] Balthasar, W., Hambleton, D. J., Industrial scale production of hydrogen from natural gas, naphtha and coal. Teoksessa *Hydrogen Energy System, Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference 2*, toim. T. N. Veziroglu, W. Seifritz, Sveitsi 1978, ss.1007-1028.
- [12] Moulijn, J. A., Makkee, M., van Diepen, A., *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons Ltd., England 2001, ss.133-145.
- [13] Wood, J., Hydrogen is the fuel of the future says Johnson Matthey's CEO, *Chemistry & Industry*, 3.6.2002, s.4.
- [14] Yürüm, Y., Hydrogen production methods. Teoksessa *Hydrogen Energy System, Production and utilization of hydrogen and future aspects*, toim. Y. Yürüm, Kluwer Academic Publishers, Alankomaat 1995, ss.15-18.
- [15] Shu-Ren, H., Hydrocarbon steam-reforming process: Feedstock and catalyst for hydrogen production in China, *Int. J. Hydrogen Energy* 23(5) (1998) 315-319.
- [16] Suzuki, T., Iwanami, H.-I., Yashinari, T., Steam reforming of kerosene on Ru/ Al₂O₃ catalyst to yield hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 119-126.
- [17] Ref., Kochloefl, K., Steam reforming. Teoksessa *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol 4, toim. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim 1997, ss.1819-1827.
- [18] Roine, A., HSC Chemistry for Windows 3.0, Outokumpu Research Oy, 30.4.1997.
- [19] Igarashi, A., Ohtaka, T., Motoki, S., Low-temperature steam reforming of *n*-butane over Rh and Ru catalysts supported on ZrO₂, *Catal. Letters* 13 (1991) 189-194.
- [20] Lindström, B., Pettersson, L. J., Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 923-933.

- [21] Vorum, D. A., Madison, N. J., Production of hydrogen-containing gases, for *Pullman Incorporated* 3,278,452, 11.10.1966.
- [22] Brooks, C. S., Hydrogen generation by steam reforming of *n*-hexane over zeolite catalysts. Teoksessa *Molecular Sieve Zeolites-II, Advances in Chemical Series* 102, toim. E. M. Flanigen, L. B. Sand, American Chemical Society, Washington 1971, ss.426-433.
- [23] Borowiecki, T., Golebiowski, A., Ryczkowski, J., Stasinska, B., The influence of promoters on the coking rate of nickel catalysts in the steam reforming of hydrocarbons. Teoksessa *Natural Gas Conversion V* (119), toim. A. Parmaliana *et al.*, Elsevier Science B. V. 1998, ss.711-716.
- [24] Flytzani-Stephanopoulos, M., Voecks, G. E., Conversion of hydrocarbons for fuel-cell applications, Part I: Autothermal reforming of sulfur-free and sulfur-containing hydrocarbon liquids, Part II: Steam reforming of *n*-hexane on pellet and monolithic catalyst beds, *U.S. Department of Energy; Fuel Cell Division, JPL Publication* 37, California 1982, 120 s.
- [25] Flytzani-Stephanopoulos, M., Voecks, G. E., Autothermal reforming of aliphatic and aromatic hydrocarbon liquids, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8(7) (1983) 539-548.
- [26] Taralas, G., Vassilatos, V., Sjöström, K., Delgado, J., Thermal and catalytic cracking of *n*-heptane in the presence of CaO, MgO and calcined dolomites, *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1413-1419.
- [27] Yanhui, W., Diyong, W., The experimental research for production of hydrogen from *n*-octane through partially oxidizing and steam reforming method, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 795-800.
- [28] Ratnasamy, P., Crystalline, mesoporous, Ceria-Zirconia based reforming catalysts for PEM fuel cells, *American Chemical Society Fuel Chemistry Division Preprints* 46(2) (2001) 635-640.

- [29] Fabricius, G., Liukkonen, S., Sundholm, G., *Fysikaalisen kemian taulukoita*, 3. painos, Otatieto 1994, ss.80-81.
- [30] Wang, X., Gorte, R. J., A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria, *Appl. Cat.* **224** (2002) 209-218.
- [31] Simell, P. A., Hirvensalo, E. K., Smolander, V. T., Steam reforming of gasification gas tar over dolomite with benzene as a model compound, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1250-1257.
- [32] Hamilton, B., Sci/chem FAQ Part 6 of 7, <http://www.faqs.org/faqs/sci/chem-faq/part6/section-1.html>, 31.5.2002.
- [33] Gil-Robles, J.M., Einem, C., Directive 98/70/EC of the European parliament and of the council, *Official Journal of the European Communities*, 28.12.1998, http://www.shmu.sk/twinning/EU_Legal_Provisions/398L0070/en_1998L0070.pdf, 4.12.2002.
- [34] Singh, P., George, R. A., System for operating solid oxide fuel cell generator on diesel fuel, for *Westinghouse Electric Corporation* US 5,686,196, 11.11.1997.
- [35] Cable, T. L., Brakas, A. B., Ruhl, R. C., Milliken, C. E., Method for steam reforming hydrocarbons using a sulfur-tolerant catalyst, for *Technology Management, Inc.* US 6,238,816 B1, 29.5.2001.
- [36] Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E., Production of hydrogen by co-reforming biomass pyrolysis liquids and natural gas, *American Chemical Society Fuel Chemistry Division Preprints* **47**(1) (2002) 372-373.
- [37] Wang, D., Czernik, S., Chornet, E., Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils, *Energy & Fuels* **12** (1998) 19-24.
- [38] Wang, Y., Dagle, R., Chin, Y.-H., Palo, D., Hu, J., Holladay, J., Methane and methanol steam reforming to produce hydrogen using catalytic microchannel reactors, *American Chemical Society Fuel Chemistry Division Preprints* **47**(1) (2002)

114-115.

[39] Chen, Z., Prasad, P., Elnashaie, S., The coupling of catalytic steam reforming and oxidative reforming of methane to produce pure hydrogen in a novel circulating fast fluidization bed membrane reformer, *American Chemical Society Fuel Chemistry Division Preprints* **47**(1) (2002) 111-113.

[40] Astanovsky, D. L., Astanovsky, L. Z., Raikov, B. S., Korchaka, N. I., Reactor for steam catalytic hydrocarbon conversion and catalytic co conversion in hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* **19** (1994) 677-681.

[41] Moon, D. J., Sreekumar, K., Lee, S. D., Lee, B. G., Kim, H. S., Studies on gasoline fuel processor system for fuel-cell powered vehicles application, *Appl. Cat.* **215** (2001) 1-9.

[42] Autenrieth, R., Poschmann, T., Wieland, S., Wasserstofferzeugungsanlage mit Membranreaktor, für *DaimlerChrysler AG* DE 199 04 401 A1, 10.8.2000.

[43] Winter Madsen, S., Gøl, J. N., Large-scale hydrogen production using the Topsøe reforming technologies, *OIL GAS –European Magazine* **4** (1998) 32-35.

[44] Rostrup-Nielsen, J. R., Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells, *PCCP* **3** (2001) 283-288.

[45] Ahlborn, R., Baumann, F., Wieland, S., Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampreformierung von Kohlenwasserstoffen, für *OMG Ag & Co. KG* EP 1 157 968 A1, 28.11.2001.

[46] Piwetz, M. M., Larsen, J. S., Christensen, T. S., Hydrodesulfurization and prereforming of logistic fuels for use in fuel cell applications, *Haldor Topsoe, A/S*, Lyngby, Denmark, 780-784.

[47] Clarke, S. H., Dicks, A. L., Pointon, K., Smith, T. A., Swann, A., Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells, *Catalysis Today* **38** (1997) 411-423.

- [48] Vielstich, W., Iwasita, T., Fuel Cells. Teoksessa *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol 4, toim. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim 1997, ss.2090-2111.
- [49] Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engelmann, R. R., Klett, M. G., Fuel Cell Handbook (1998) 4.painos, 268 s, <http://www.fuelcells.org/library/FCHandbook.pdf>, 5.8.2002.
- [50] Lee, J. K., Park, D., Hydrogen production from fluidized bed steam reforming of hydrocarbons, *Korean J. Chem. Eng.* **15**(6) (1998) 658-662.
- [51] Rostrup-Nielsen, J. R., Catalytic Steam Reforming. Teoksessa *Catalysis Science and Technology*, Vol 5, toim. J. R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Heidelberg 1984, ss.1-117.
- [52] Hakala, N., *Bentseenin kuivareformointireaktion kineettinen mallittaminen*, Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan laitos, Espoo 30.10.1995, 93 s.
- [53] Bangala, D. N., Abatzoglou, N., Chornet, E., Steam reforming of naphthalene on Ni-Cr/ Al_2O_3 catalysts doped with MgO, TiO_2 and La_2O_3 , *AIChEJ* **44**(4) (1998) 927-936.
- [54] Simell, P., Catalytic hot gas cleaning of gasification gas, Technical Research Centre of Finland, *VTT Publications 300*, Espoo 1997, ss.26-42.
- [55] Dohrup, J., Jacobsen, C. J. H., Olsen, C., Process for catalytical steam reforming of a hydrocarbon feedstock, for *Haldor Topsøe A/S EP 1 013 603 A1*, 28.6.2000.
- [56] Borowiecki, T., Giecko, G., Panczyk, M., I Effect of small MoO_3 additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons II Ni-Mo/ Al_2O_3 catalysts in reforming, hydrogenolysis and cracking of *n*-butane, *Appl. Cat.* **230** (2002) 85-97.

- [57] Ruojun, S., Liangqu, Z., Shendu, G., Coking-resistant nickel catalyst for hydrocarbon steam reforming. Teoksessa *Catalyst Deactivation*, toim. C. H. Bartholomew, J. B. Butt, Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam 1991, ss.243-247.
- [58] Setzer, H. J., Karavolis, S., Bett, J. A. S., Steam reforming utilizing sulfur tolerant catalyst, for *International Fuel Cells Corporation* US 4,693,882, 15.9.1987.
- [59] Hyldtoft, J., Norskov, J. K., Clausen, B. S., Process for steam reforming of hydrocarbons, for *Haldor Topsøe A/S* EP 0 884 274 A1, 16.12.1998.
- [60] Schneider, M., Kochloefl, K., Bock, O., Catalyst for the production of synthesis gas or hydrogen and process for the production of the catalyst, for *Süd Chemie AG* US 4,743,576, 10.5.1988.
- [61] Barbier, J. Jr., Duprez D., Hydrogen formation in propane oxidation on Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃ catalysts, *Appl.Cat.* 85 (1992) 89-100.
- [62] Asikainen, A., Rikkipäästöt ja niiden vähentäminen. Teoksessa *Energiatalous ja ympäristönsuojelu*, toim. C.-J. Fogelholm, Hakapaino Oy, Helsinki 1994, ss.47-68.
- [63] Jumppanen, P., *Suullinen tiedonanto*, Wärtsilä Corporation, Espoo 6.6.2002.
- [64] Fogler, H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3. painos, Prentice Hall PTR, New Jersey 1999, ss.434-443.
- [65] Simell, P., *Suullinen tiedonanto*, VTT, Espoo, 11.10.2002.
- [66] Anon., *Chromatography and Spectroscopy Supplies Reference Guide 2002-2003*, Agilent Technologies, USA 2002, ss.231-291.
- [67] Reinikainen, M., *Suullinen tiedonanto*, VTT, Espoo 27.8.2002.

Liitteet

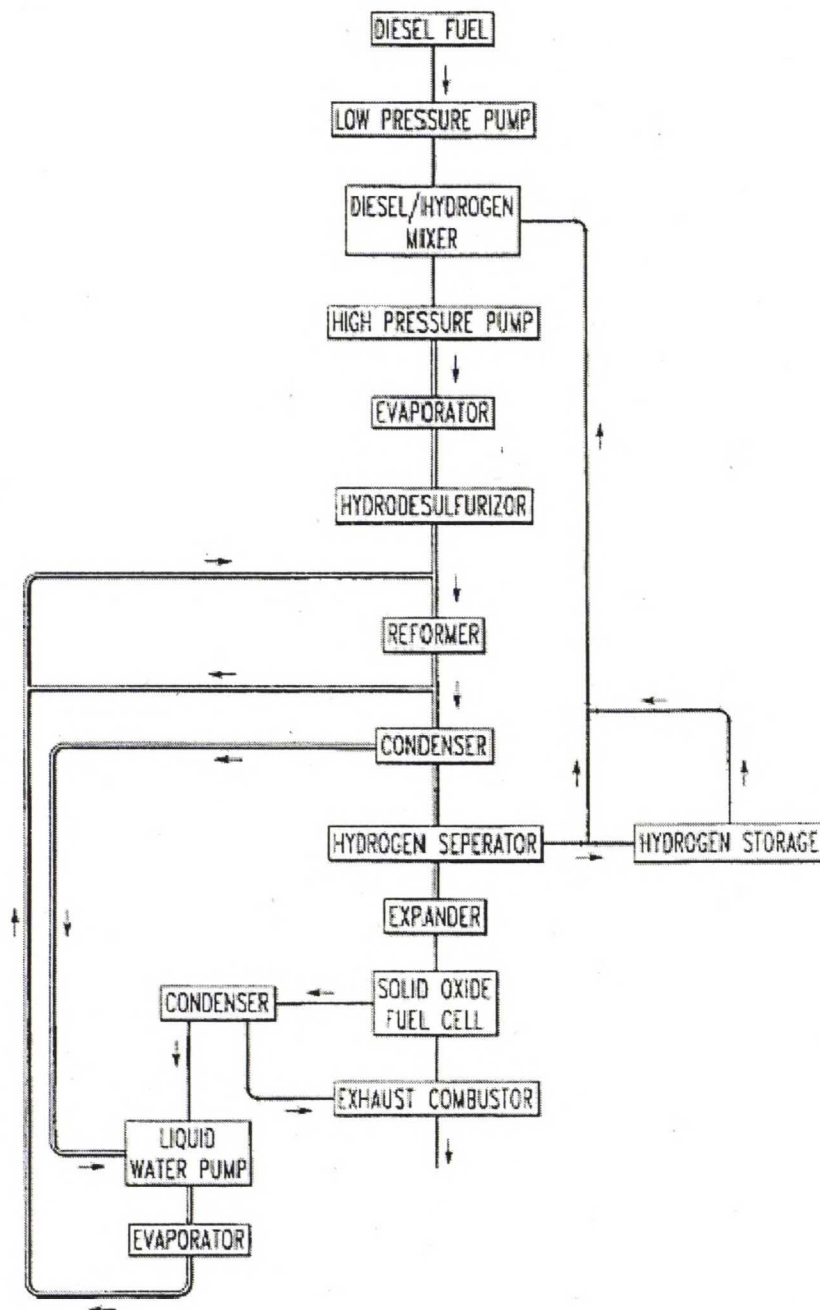
- Liite 1 Dieselin höyryreformointiprosessin lohkokaavio
- Liite 2 Vesikaasun siirtoreaktion (WGS) tasapainokoostumus lämpötilan funktiona (1 ja 25 bar)
- Liite 3 Heptaanin ja dodekaanin höyryreformointireaktioiden tasapainokoostumukset lämpötilan funktiona
- Liite 4 Adiabaattisen reformerin lämpötilan muutokset heptaanin ja dodekaanin reaktioille syötön lämpötilan funktiona, kun höyryreformointireaktiossa muodostuu 20 ja 40 p-% metaania
- Liite 5 Heptaanin ja dodekaanin höyryreformointireaktioiden tasapainokoostumukset ja -konversiot vedyksi lämpötilan funktiona, kun tuotevirrassa on n. 20 ja 40 p-% metaania
- Liite 6 Autotermisen reaktorin (ATR) kokonaisreaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona, kun lähtöaineina ovat heptaani ja dodekaani
- Liite 7 Haldor-Topsøen adiabaattisen esireformerin kokonaisreaktion selvittäminen
- Liite 8 Metanointireaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona (1 ja 25 bar)
- Liite 9 Haldor-Topsøen adiabaattisen esireformerin kokonaisreaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona (1 ja 25 bar)
- Liite 10 Hiilivetyjen höyryreformointilaitteisto ja sen lohkokaavio
- Liite 11 Massavirtaussäätimien kalibroitaisuorat Ar-, CO₂-, O₂- ja H₂-kaasuille
- Liite 12 Kiehuttimen testaustulokset eri veden, heptaanin ja niiden seoksen virtausnopeuksilla
- Liite 13 Uunin lämpötilaprofiili tyhjällä ja pakatulla reaktorilla lämpötiloissa 500, 600 ja 900 °C

Dieselin höyryreformointiprosessin lohkokaavio [34]

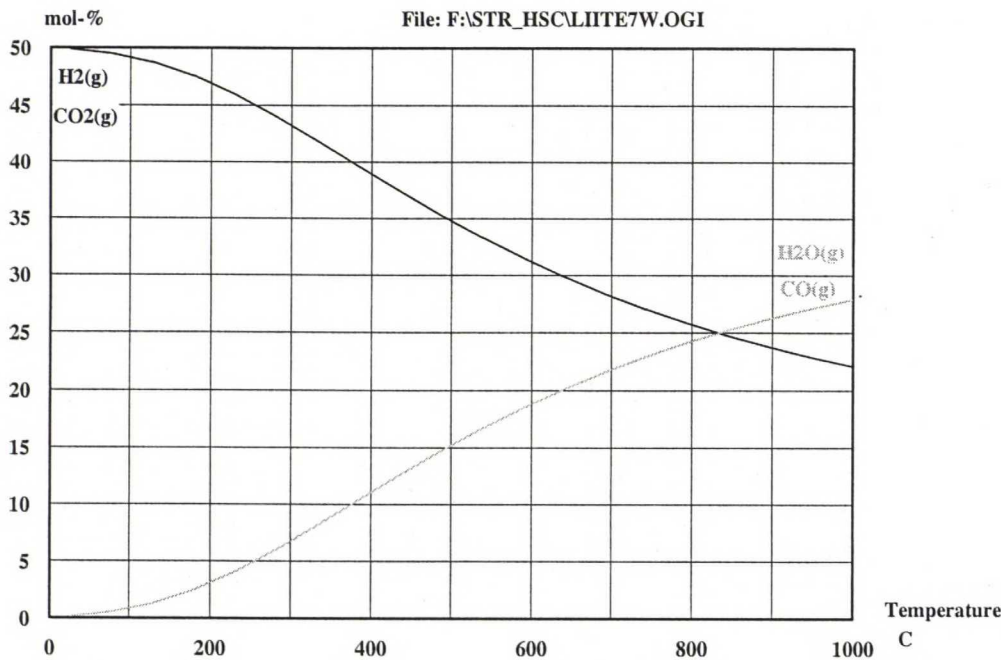
U.S. Patent

Nov. 11, 1997

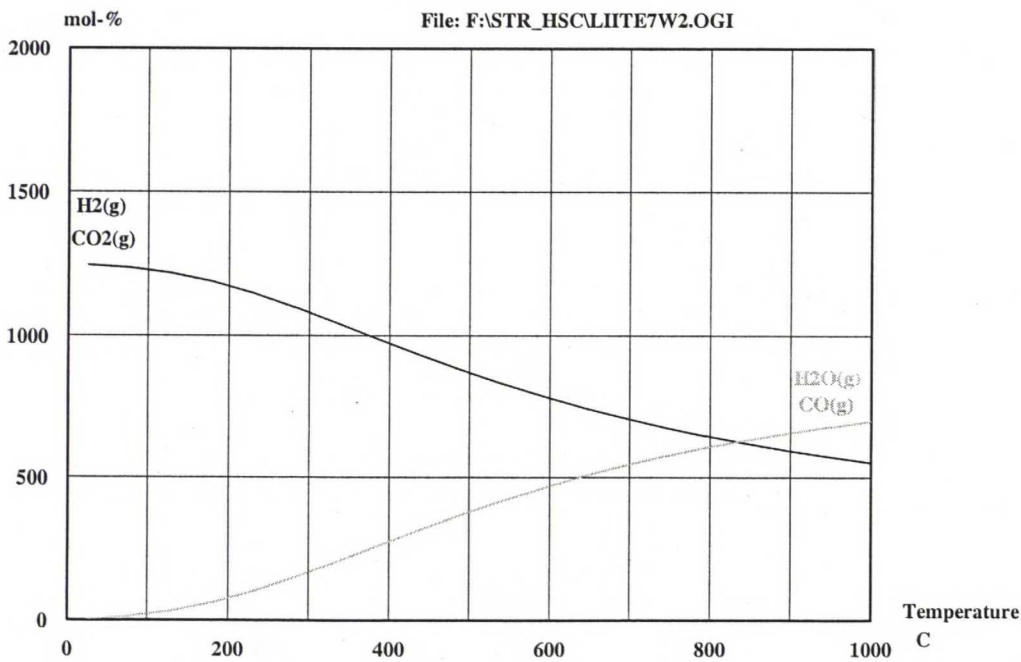
5,686,196



Vesikaasun siirtoreaktion tasapainokoostumus [18]

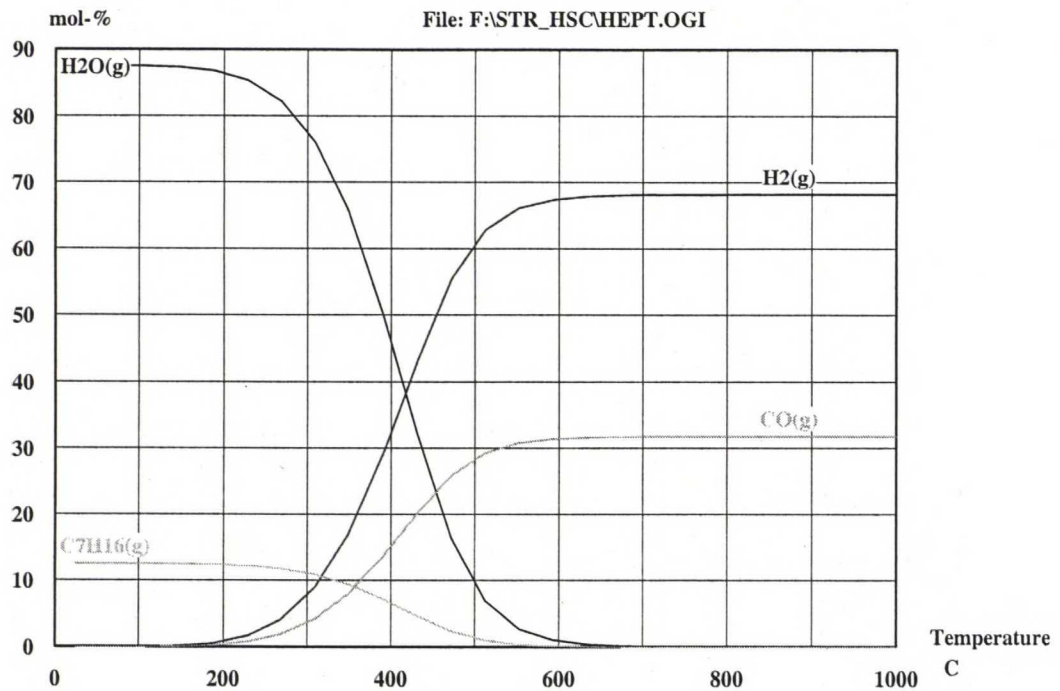


Kuva 1. Vesikaasun siirtoreaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona (1 bar).

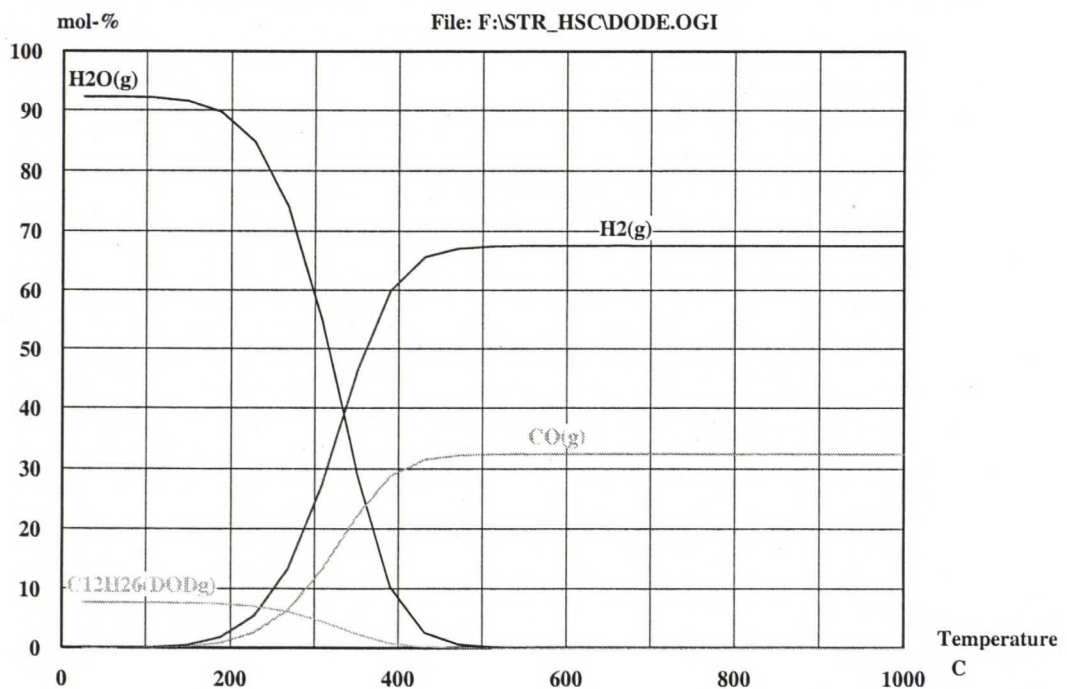


Kuva 2. Vesikaasun siirtoreaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona (25 bar).

Heptaanin ja dodekaanin höyryreformointireaktioiden tasapainokoostumukset [18]

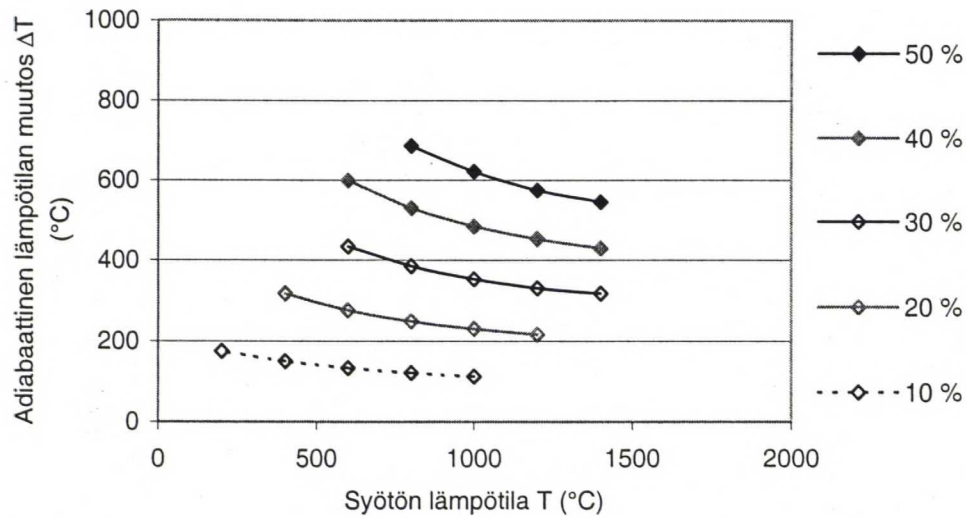


Kuva 1. Heptaanin höyryreformointireaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona, kun syötössä on heptaania ja vettä stoikiometrisessa suhteessa (1 mol/7 mol, 1 bar).

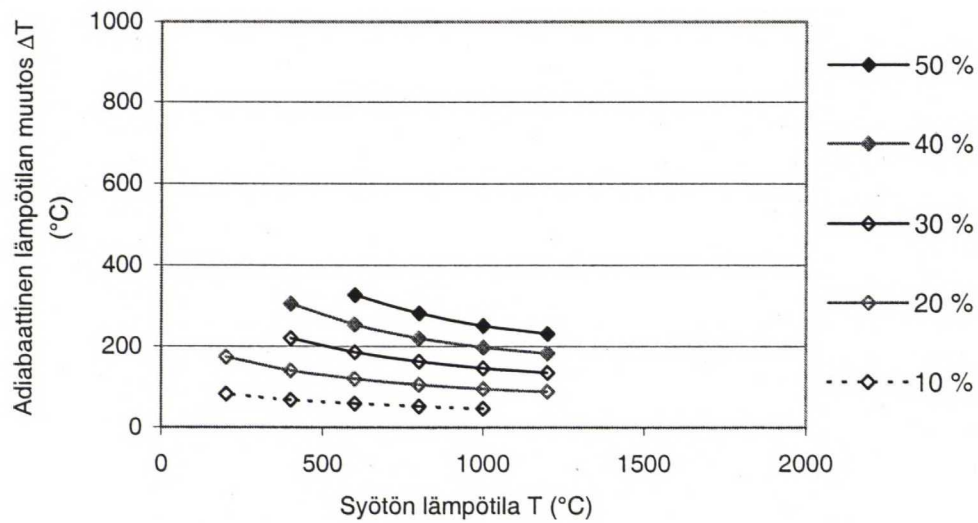


Kuva 2. Dodekaanin höyryreformointireaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona, kun syötössä on dodekaanin ja vettä stoikiometrisessa suhteessa (1 mol/12 mol, 1 bar).

Adiabaattisen reaktorin lämpötilan muutos heptaanin syötön lämpötilan funktiona, kun höyryreformointireaktion konversio on 10-50 %

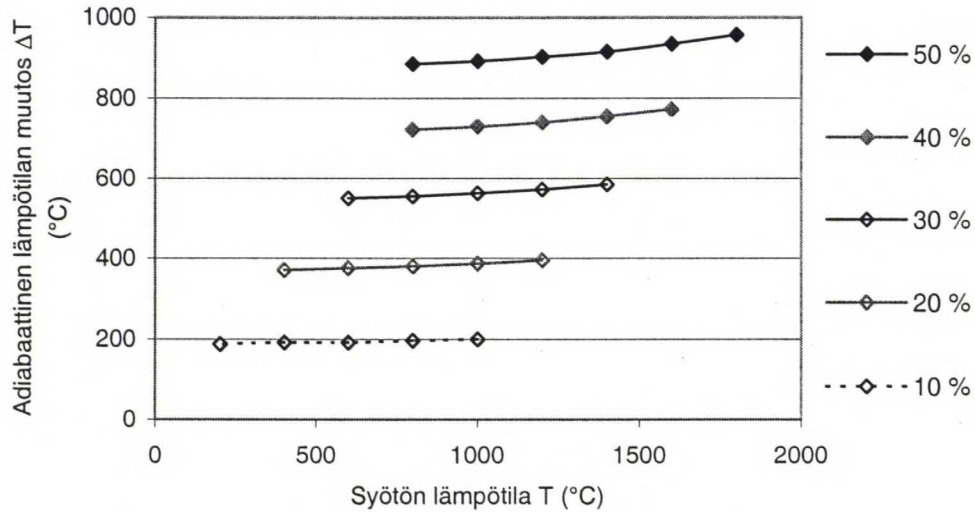


Kuva 1. Adiabaattinen lämpötilan muutos, kun heptaanin höyryreformointireaktiossa muodostuu n. 20 p-% metaania.

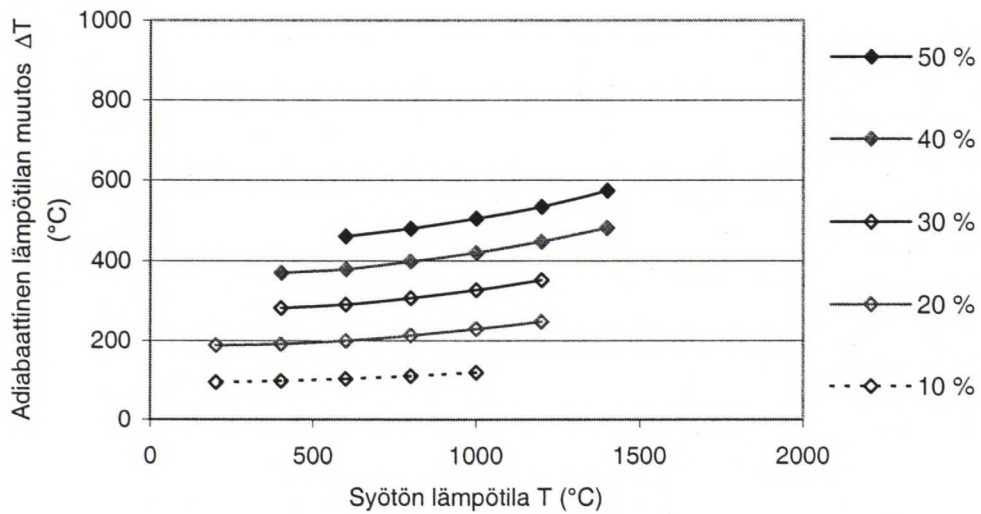


Kuva 2. Adiabaattinen lämpötilan muutos, kun heptaanin höyryreformointireaktiossa muodostuu n. 40 p-% metaania.

Adiabaattisen reaktorin lämpötilan muutos dodekaanin syötön lämpötilan funktiona, kun höyryreformointireaktion konversio on 10-50 %

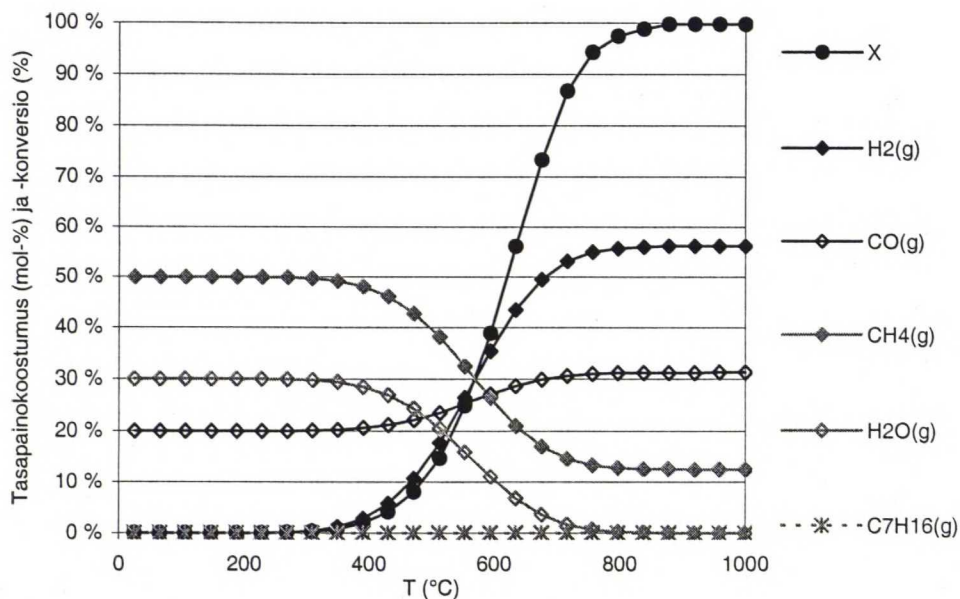


Kuva 3. Adiabaattinen lämpötilan muutos, kun dodekaanin höyryreformointireaktiossa muodostuu n. 20 p-% metaania.

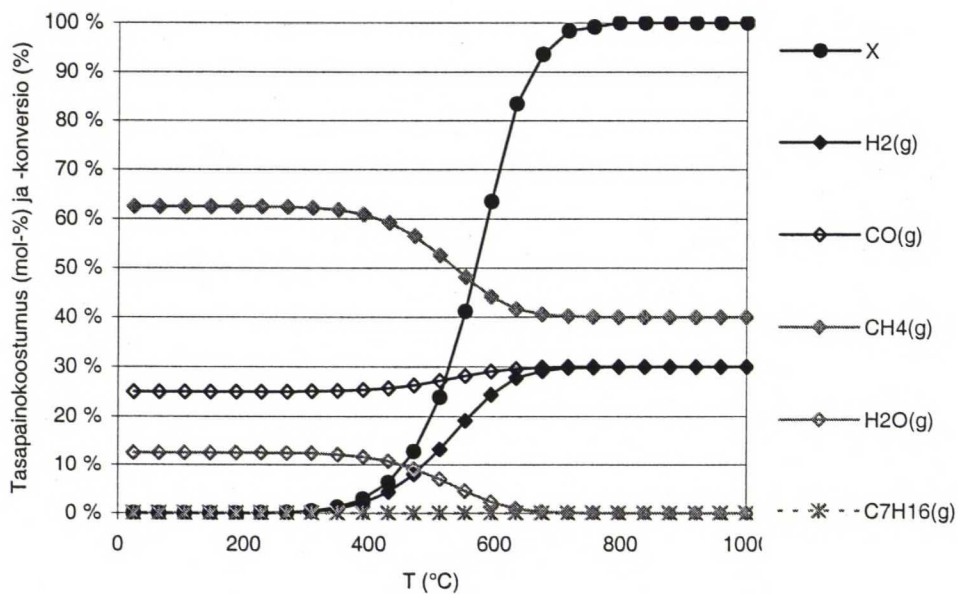


Kuva 4. Adiabaattinen lämpötilan muutos, kun dodekaanin höyryreformointireaktiossa muodostuu n. 40 p-% metaania.

Heptaanin tasapainokoostumus ja -konversio vedyksi

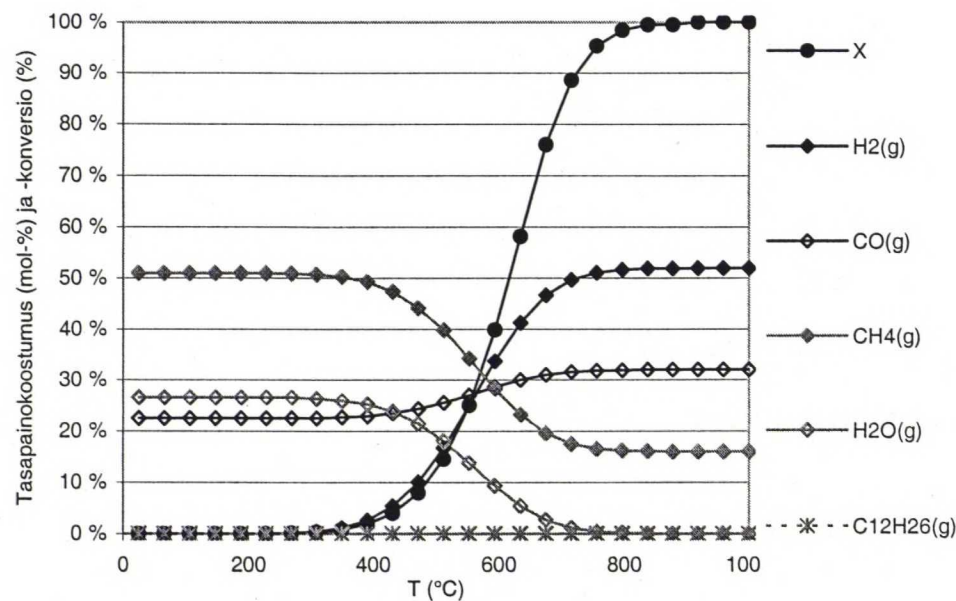


Kuva 1. Heptaanin tasapainokoostumus ja -konversio vedyksi lämpötilan funktiona, kun tuotevirrassa on 17 p-% metaania.

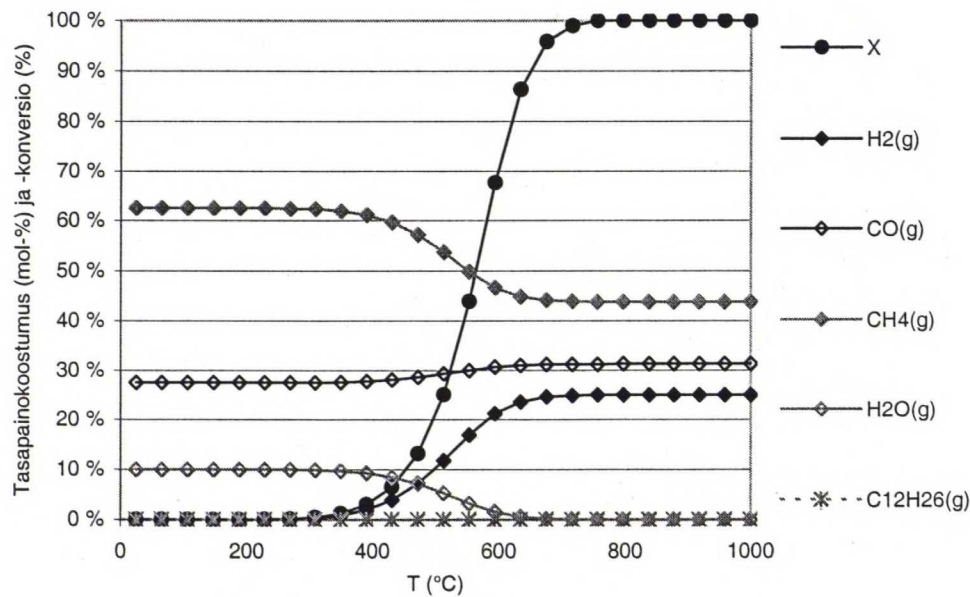


Kuva 2. Heptaanin tasapainokoostumus ja -konversio vedyksi lämpötilan funktiona, kun tuotevirrassa on 42 p-% metaania.

Dodekaanin tasapainokoostumus ja -konversio vedyksi

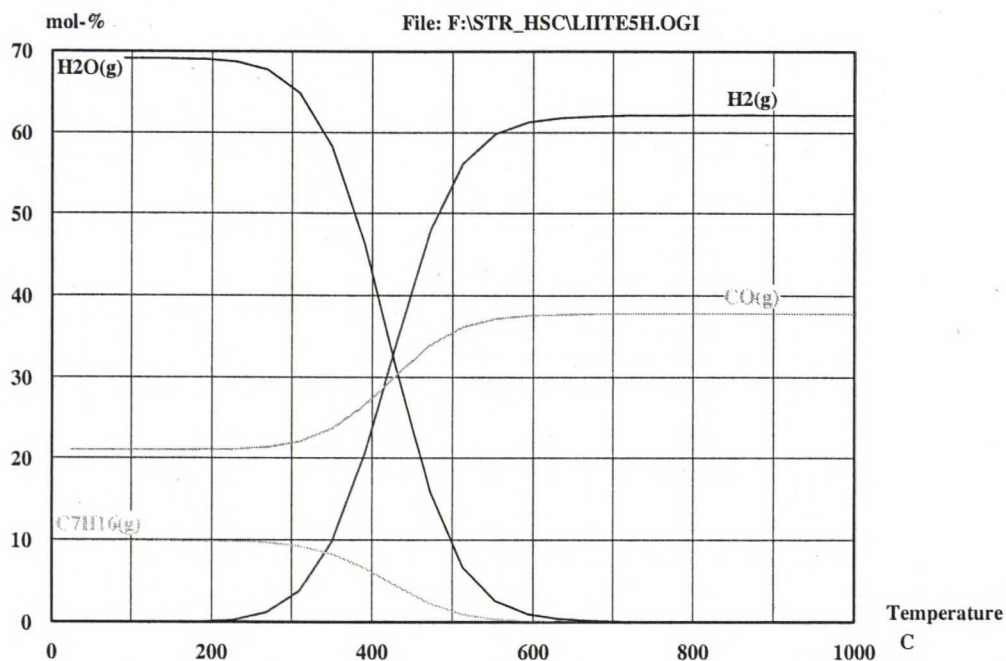


Kuva 3. Dodekaanin tasapainokoostumus ja -konversio vedyksi lämpötilan funktiona, kun tuotevirrassa on 20 p-% metaania.

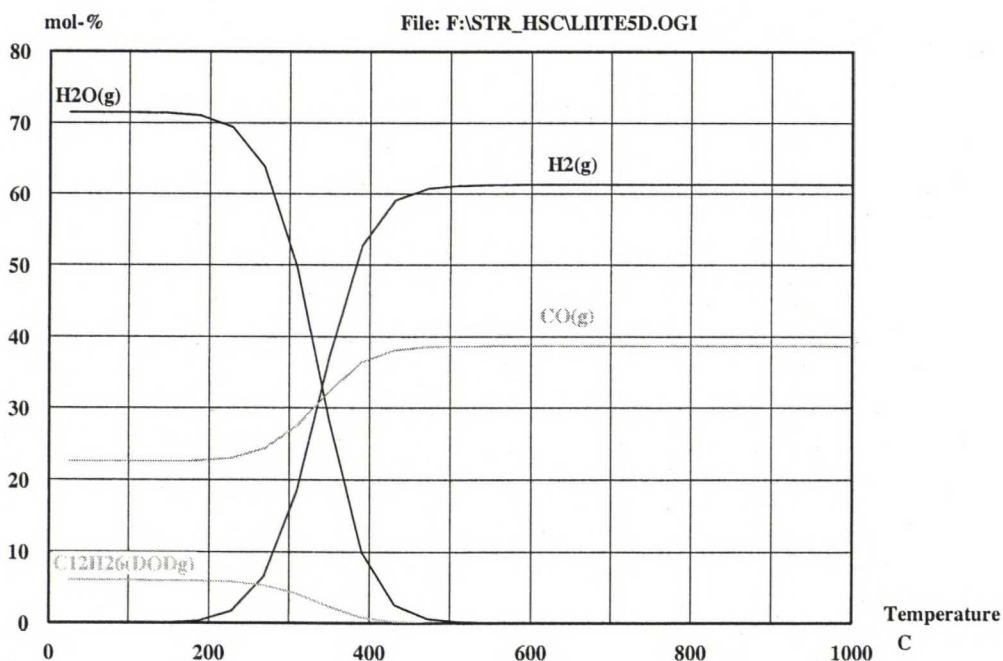


Kuva 4. Dodekaanin tasapainokoostumus ja -konversio vedyksi lämpötilan funktiona, kun tuotevirrassa on 43 p-% metaania.

Autotermisen reaktorin (ATR) kokonaisreaktion tasapainokoostumus heptaanille ja dodekaanille [18]



Kuva 1. Heptaanin autotermisen reformerin kokonaisreaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona, kun reaktoriin syötetään heptaania (2 mol), vettä (7 mol) ja happea (3,5 mol) stoikiometrisessa suhteessa.



Kuva 2. Dodekaanin autotermisen reformerin kokonaisreaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona, kun reaktoriin syötetään dodekaania (2 mol), vettä (12 mol) ja happea (6 mol) stoikiometrisessa suhteessa.

Haldor-Topsoen adiabaattisen esireformerin kokonaisreaktioyhtälön selvittäminen

Kirjallisuudessa annetuista tiedoista lasketut syöttövirran koostumukset [46]

| SYÖTÖN MALLIAINEENA DODEKAANI | | | |
|-------------------------------|--------|------|----------|
| Vety/ CH | 0.5 | ...1 | m3/kg |
| CH | 1 | | kg |
| M(CxHy) | 170.3 | | g/mol |
| M(C) | 12.01 | | g/mol |
| M(H) | 1.008 | | g/mol |
| M(O) | 16 | | g/mol |
| x | 12 | | |
| y | 26 | | |
| Vety | 0.5 | | m3 |
| R | 8.314 | | J/molK |
| M(H2) | 2.016 | | g/mol |
| p | 101325 | | Pa= N/m2 |
| T | 298 | | K |
| m(H2) | 41.2 | | g |
| H2O/C | 2.5 | | mol/mol |
| H2O/CH | 30 | | mol/mol |
| M(CxHy) | 170.3 | | g/mol |
| M(H2O) | 18.016 | | g/mol |
| n(CxHy) | 5.87 | | mol |
| n(H2O) | 176.1 | | mol |
| m(H2O) | 3173.2 | | g |

ULOSTULON KOOSTUMUS (KUIVA) [46]

| Yhd. | suunni- teltu | ERC* (mol-%) | | WEC** (mol-%) | |
|------|------------------|--------------|--------|---------------|--------|
| | | Lentopetroli | Diesel | Lentopetroli | Diesel |
| CO2 | 19 | 19 | 17.8 | 19.6 | 19.6 |
| H2 | 30.9 | 24 | 24.8 | 29.6 | 28.5 |
| CH4 | 49.1 | 56.4 | 56.8 | 49.9 | 50.8 |
| CO | 1 | 0.6 | 0.6 | 0.9 | 1.1 |
| tot. | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

* Energy Research Corporation

** Westinghouse Electric Corporation

SYÖTÖN KOOSTUMUS, KUN VETY- JA HIILIVETYVIRRAT ON YHDISTETTY ENNEN RIKINPOISTOA

| Yhd. | g | g/g | mol | mol/mol | suhteutettuna hiilivetyyn |
|------|--------|--------|-------|---------|---------------------------|
| H2 | 41.2 | 1.0 % | 20.4 | 10.1 % | 3.5 |
| CxHy | 1000 | 23.7 % | 5.9 | 2.9 % | 1.0 |
| H2O | 3173.2 | 75.3 % | 176.1 | 87.0 % | 30.0 |
| tot. | 4214.4 | 100 % | 202.5 | 100 % | |

Haldor-Topsoen adiabaattisen esireformerin kokonaisreaktioyhtälön selvittäminen

Reaktioyhtälön syötön ja ulostulon suhteet kirjallisuuden ja laskennan perusteella:

| | | | | |
|-----------|----------|---------------|---------|--------|
| 1.0 CxHy+ | 3.5 H2+ | 30.0 H2O <--> | | |
| 19.0 CO2+ | 30.9 H2+ | 49.1 CH4+ | 1.0 CO+ | ?? H2O |

Kokonaisreaktioyhtälön kertoimet:

| | | | |
|--------------|---------|--------------|-----|
| Vasen puoli: | 5.46711 | Oikea puoli: | 1.0 |
|--------------|---------|--------------|-----|

Kokonaisreaktio:

| | | | | |
|-----------|----------|----------------|---------|-----------|
| 5.5 CxHy+ | 19.0 H2+ | 164.0 H2O <--> | | |
| 19.0 CO2+ | 30.9 H2+ | 49.1 CH4+ | 1.0 CO+ | 125.0 H2O |

Stoikiometriakertoimet, kun CxHy on 1 mol:

| | | | | |
|-----------|---------|---------------|---------|----------|
| 1.0 CxHy+ | 3.5 H2+ | 30.0 H2O <--> | | |
| 3.5 CO2+ | 5.7 H2+ | 9.0 CH4+ | 0.2 CO+ | 22.9 H2O |

Haldor-Topsoen adiabaattisen esireformerin kokonaisreaktioyhtälön selvittäminen

Kokonaisreaktioyhtälön kertoimien iteroimiseen käytettyjä taseita:

| Atomitaseet | IN | OUT | TASE | virheen neliö |
|----------------------------------|-----|-----|------|---------------|
| C | 66 | 69 | -4 | 12.29 |
| H | 508 | 258 | 250 | 62485.98 |
| O | 164 | 39 | 125 | 15621.50 |
| neliösumma, joka on minimoitava: | | | | 78119.77 |

Tuotevirta on kuivattu, jolloin vety ja happitaseet eivät täsmää.

H ja O-atomitaseiden ylijäämä on vettä:

| | |
|-------|-------|
| H2 | 125.0 |
| O | 125.0 |
| virhe | 0 |

Reaktion H2 ja H2O -taseet:

| | IN | OUT | TASE |
|-----|-----|-----|------|
| H2 | 19 | 31 | 12 |
| H2O | 164 | 125 | -39 |

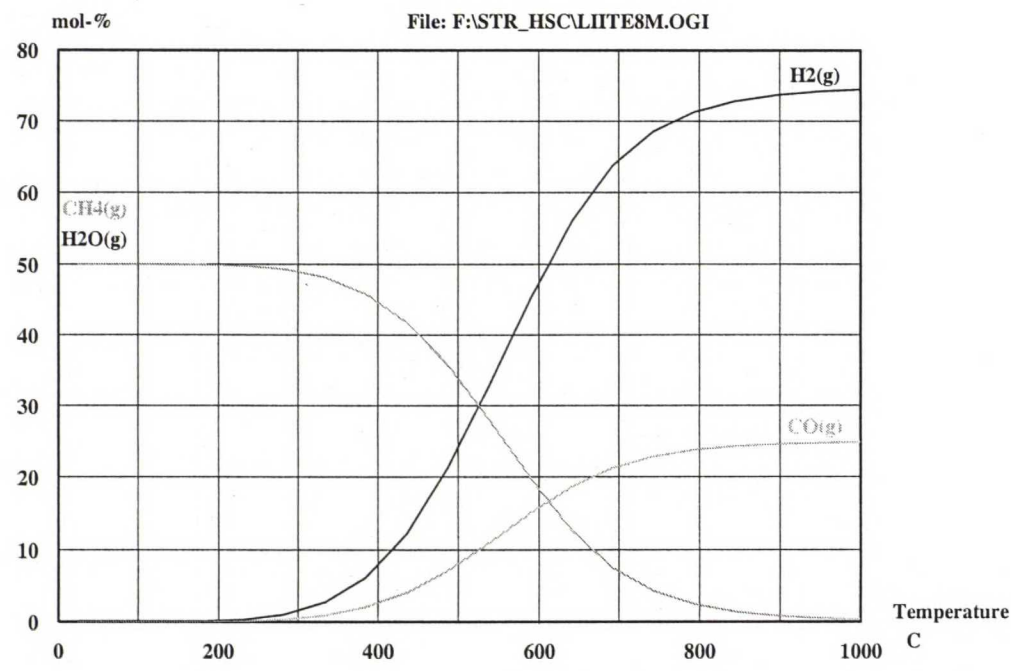
> reaktioissa kuluu vettä ja muodostuu vetyä

Reaktioyhtälöistä lasketut lähtöaine- ja tuotevirtojen koostumukset:

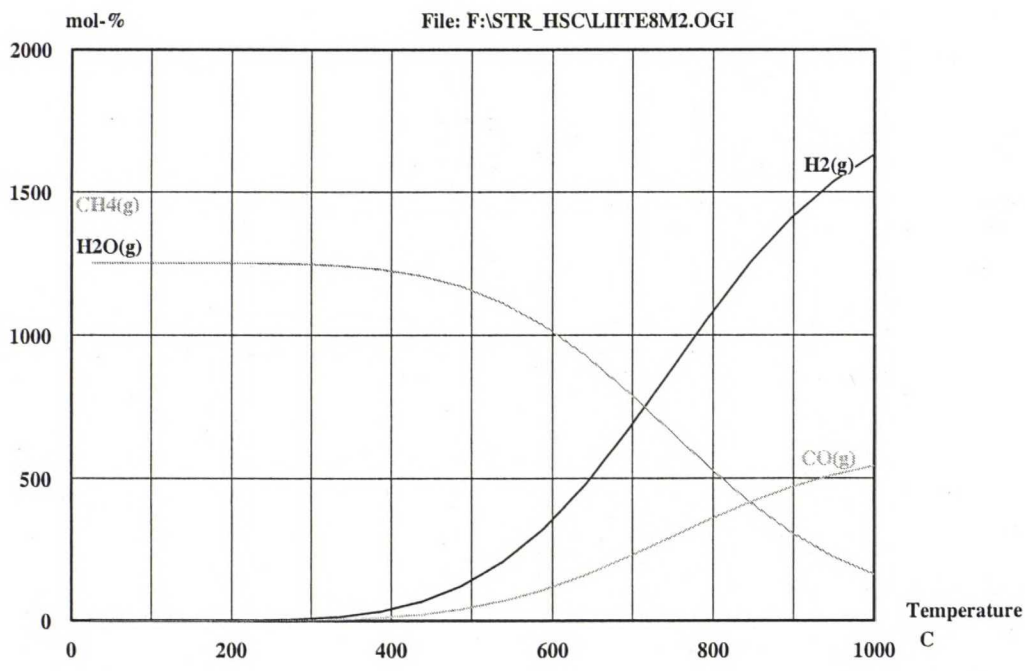
| sisään | mol | mol-% |
|--------------|-------|--------|
| C12H26(DODg) | 1.00 | 2.9 % |
| H2(g) | 3.48 | 10.1 % |
| H2O(g) | 30.00 | 87.0 % |
| TOTsis. | 34.48 | mol |

| ulos | mol | märkä | kuiva (mol-%) |
|---------|-------|--------|---------------|
| H2(g) | 5.65 | 13.7 % | 30.9 % |
| H2O(g) | 22.86 | 55.6 % | - |
| CO2(g) | 3.48 | 8.4 % | 19.0 % |
| CH4(g) | 8.98 | 21.8 % | 49.1 % |
| CO(g) | 0.18 | 0.4 % | 1.0 % |
| TOTulos | 41.15 | mol | |

Metanointireaktion tasapainokoostumus [18]

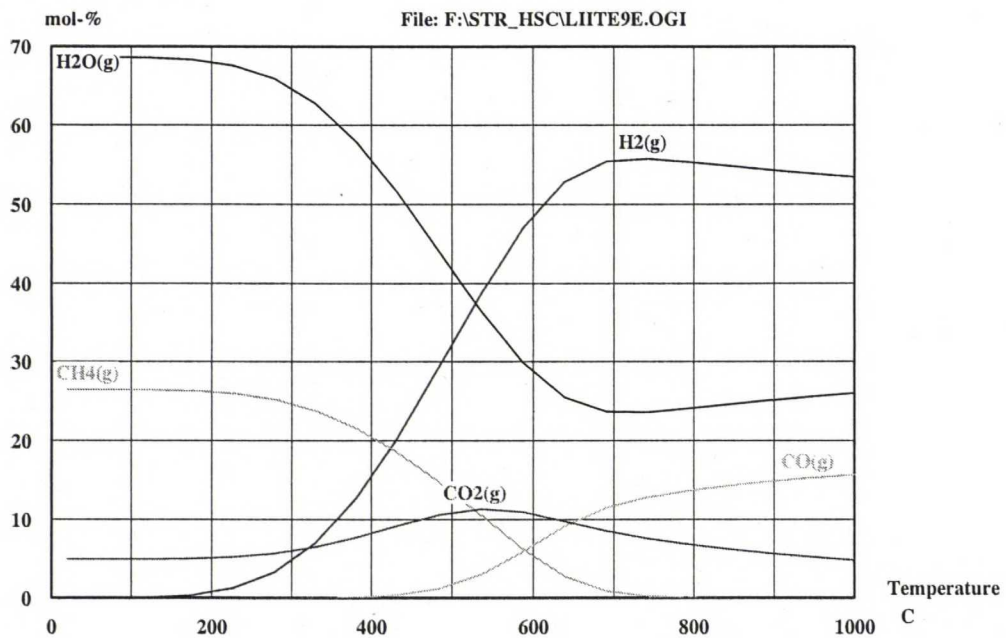


Kuva 1. Metanointireaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona (1 bar).

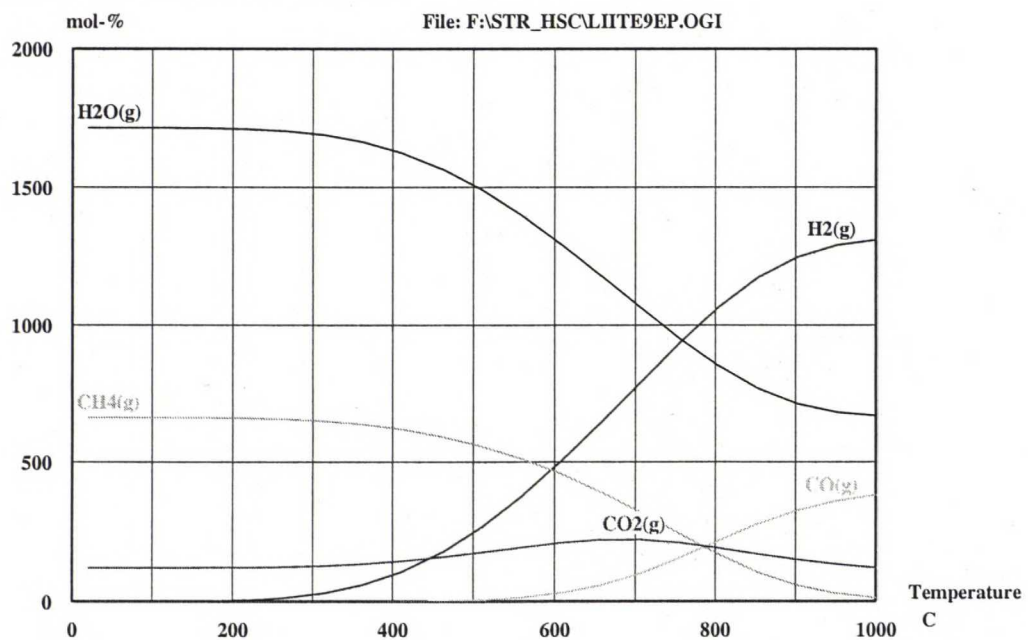


Kuva 2. Metanointireaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona (25 bar).

Haldor-Topsøen adiabaattisen esireformerin kokonaisreaktion tasapainokoostumus [18]

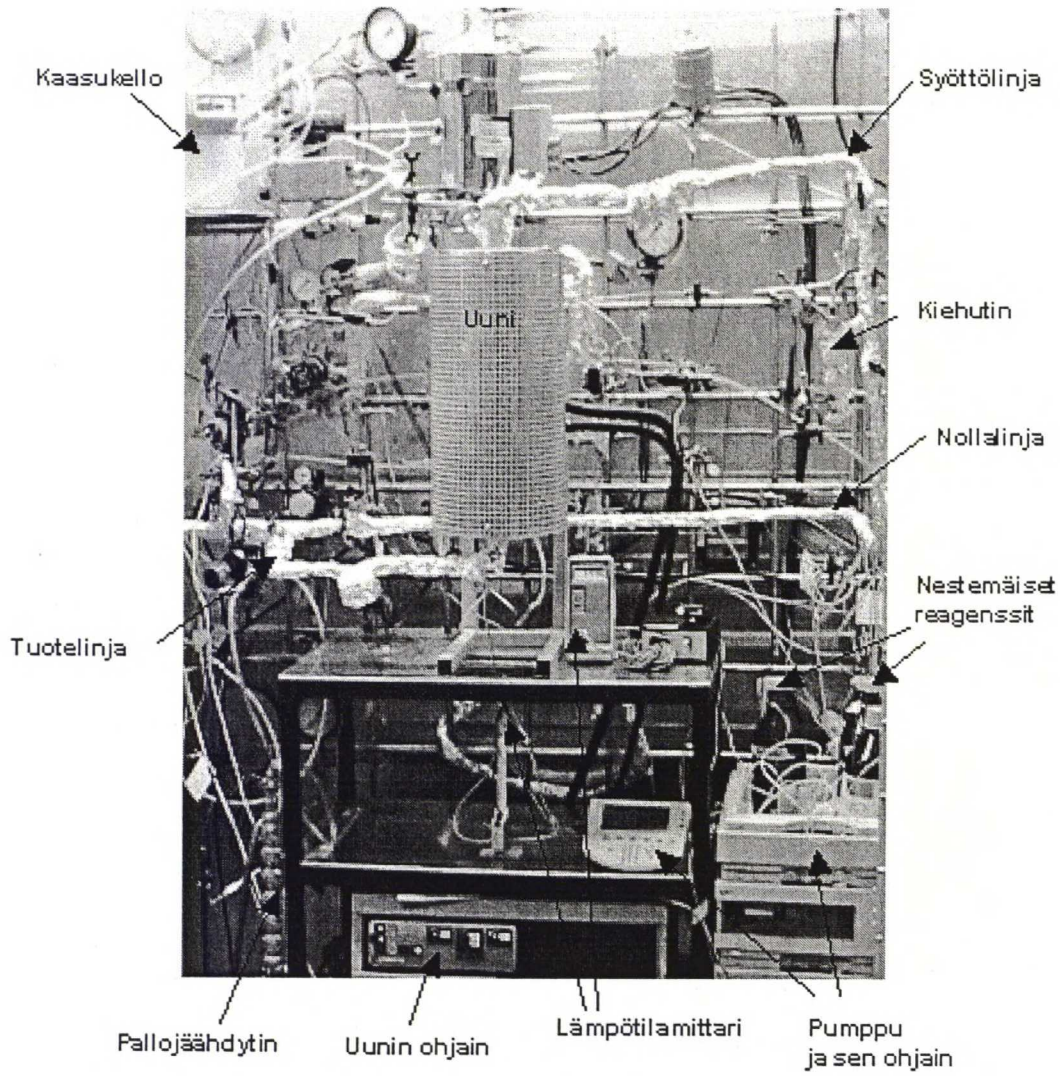


Kuva 1. Haldor-Topsøen adiabaattisen esireformerin kokonaisreaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona, kun malliaineena on dodekaani ja syöttö on kirjallisuuden mukainen (1 bar) [46].

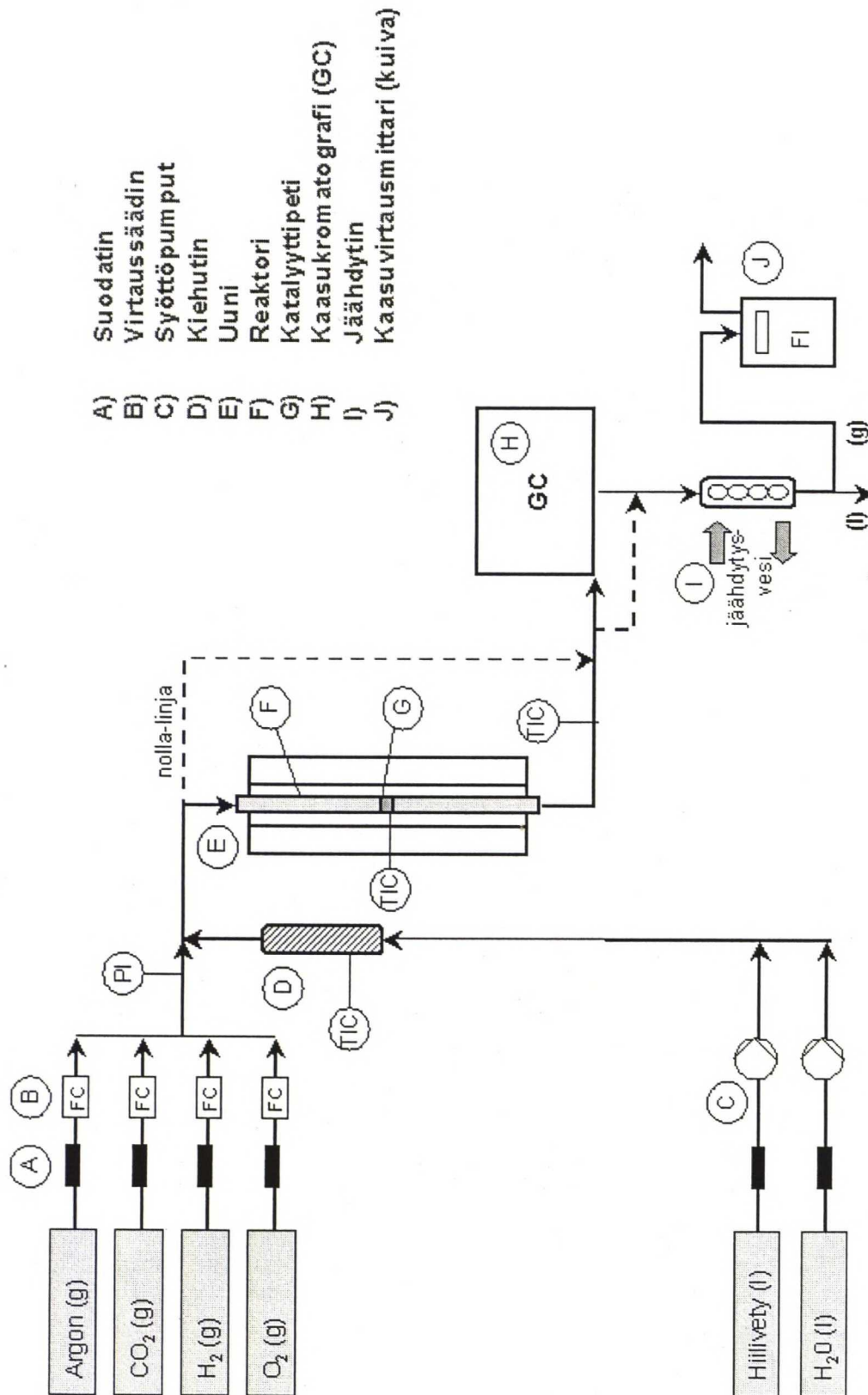


Kuva 2. Haldor-Topsøen adiabaattisen esireformerin kokonaisreaktion tasapainokoostumus lämpötilan funktiona, kun malliaineena on dodekaani ja syöttö on kirjallisuuden mukainen (25 bar) [46].

Hiilivetyjen höyryreformointilaitteisto

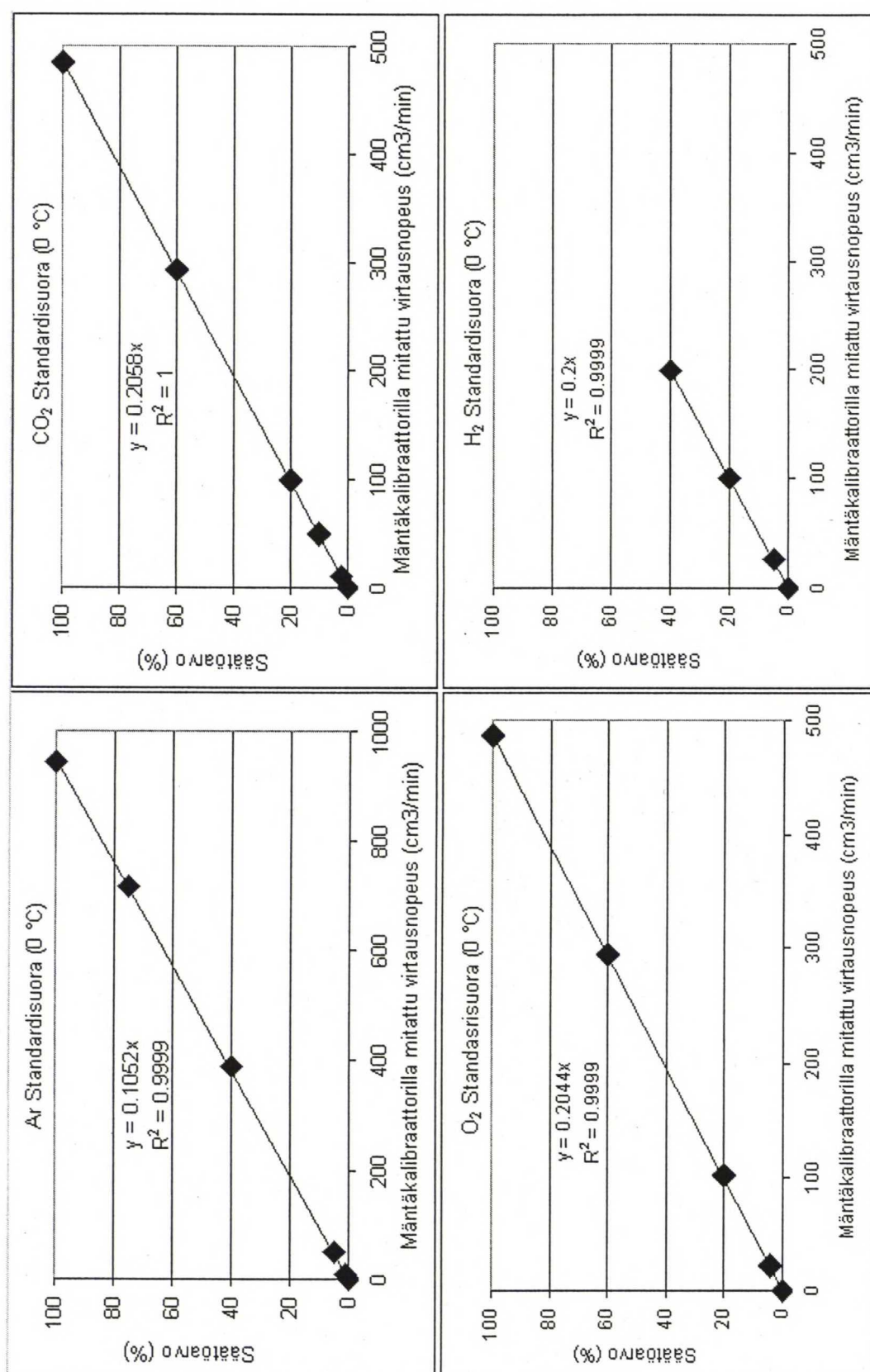


Hiilivetyjen höyryreformointilaitteiston lohkokaavio

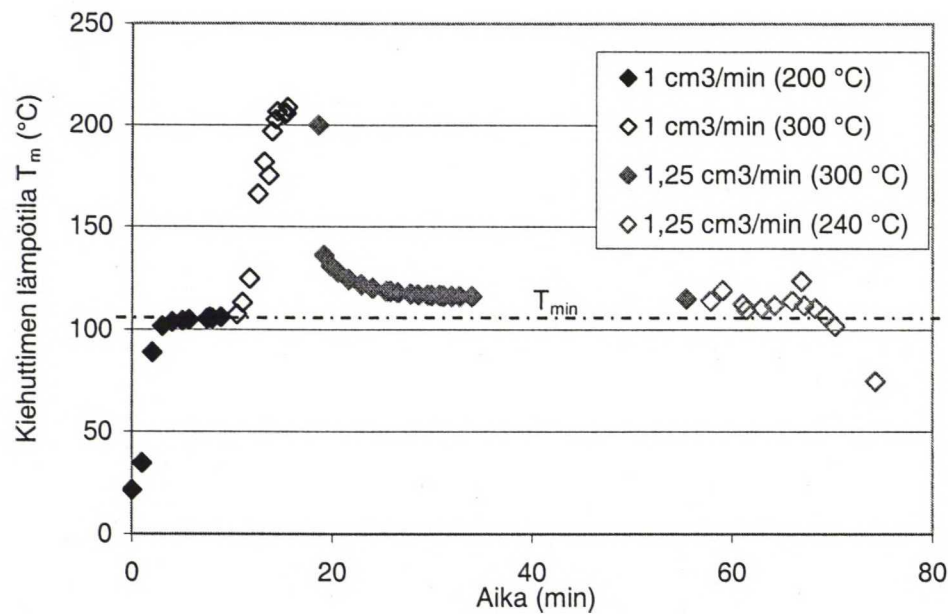


ଅନ୍ତର୍ଦ୍ଧ୍ୟତ୍ୱେନ

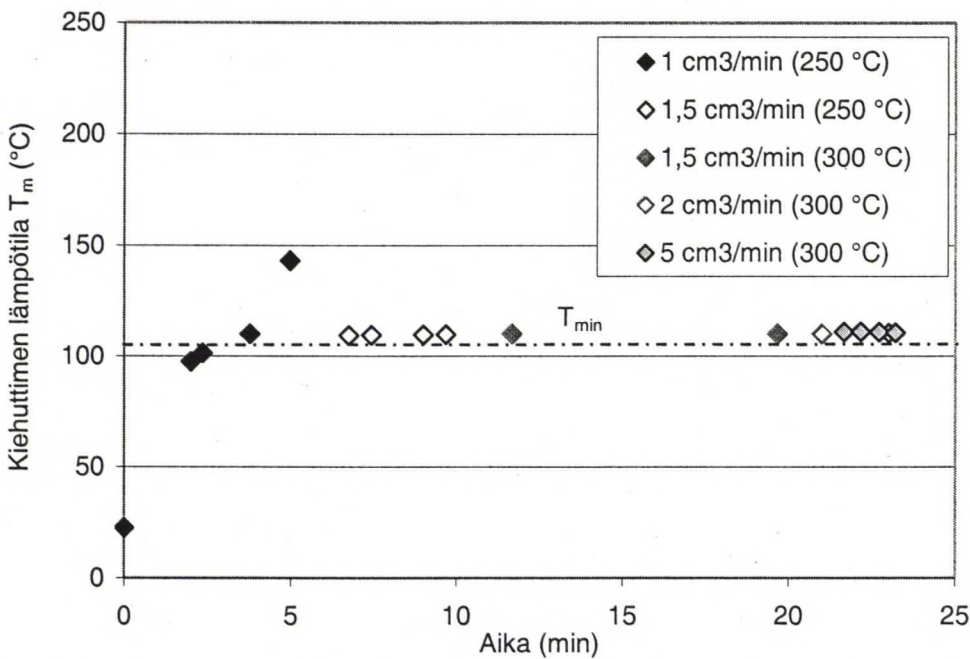
Massavirtasäätimien kalibrointisuorat



Kiehuksen testaustulokset

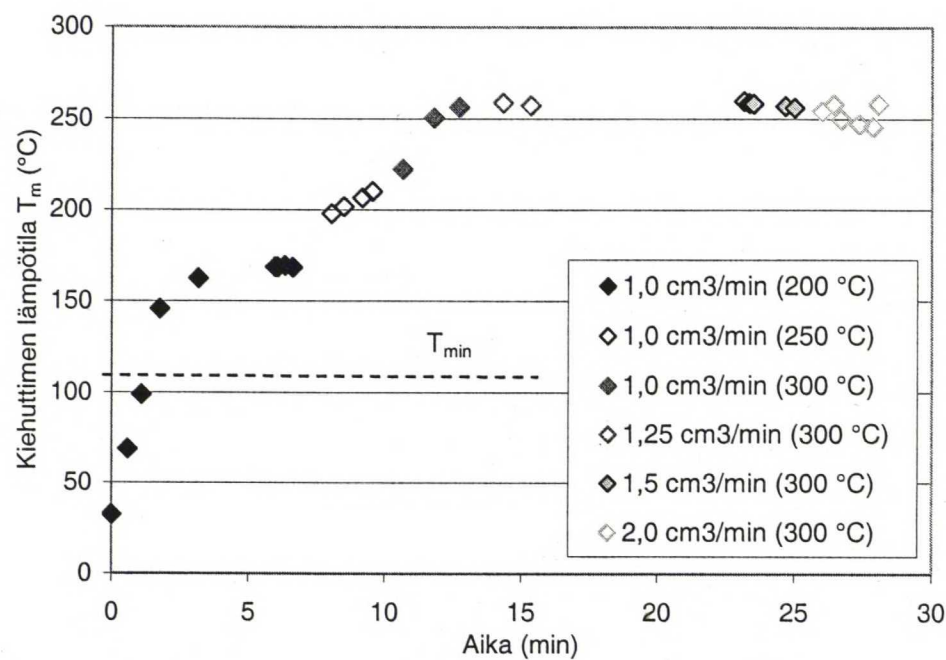


Kuva 1. Kiehuksen asetustemperatuurin selvittäminen, kun veden virtausnopeus oli 1,0 ja 1,25 cm³/min.

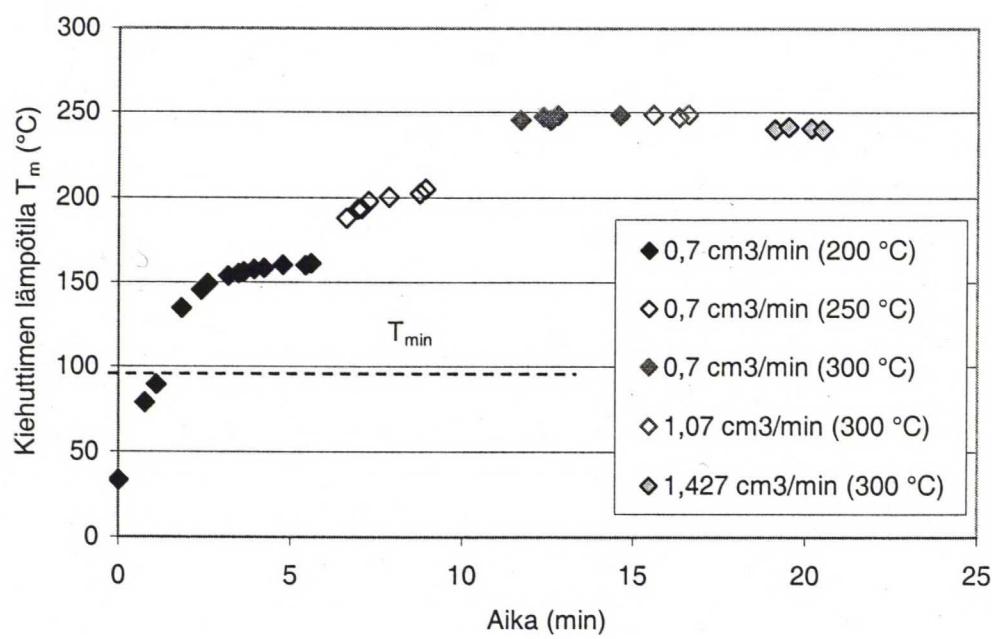


Kuva 2. Veden höyrystymislämpötila eri virtausnopeuksilla 1,0-5,0 cm³/min.

Kiehuttimen testaustulokset

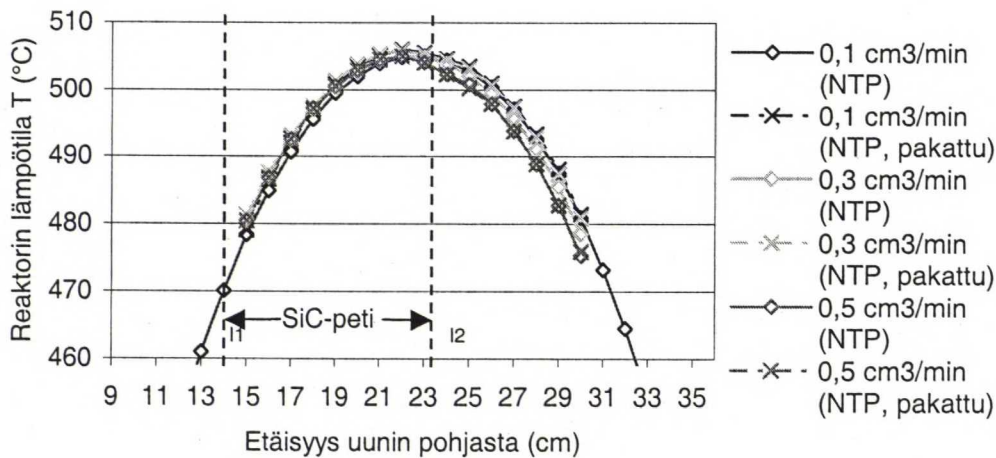


Kuva 3. Heptaanin höyrystäminen eri virtausnopeuksilla 1,0-5,0 cm³/min.

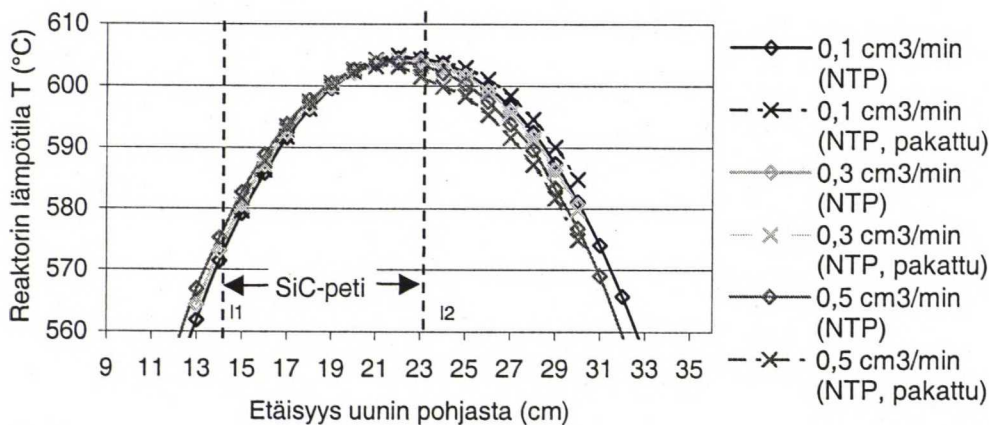


Kuva 4. Vesi-heptaanin seoksen höyrystäminen eri virtausnopeuksilla, kun H₂O/C-suhde oli 3.

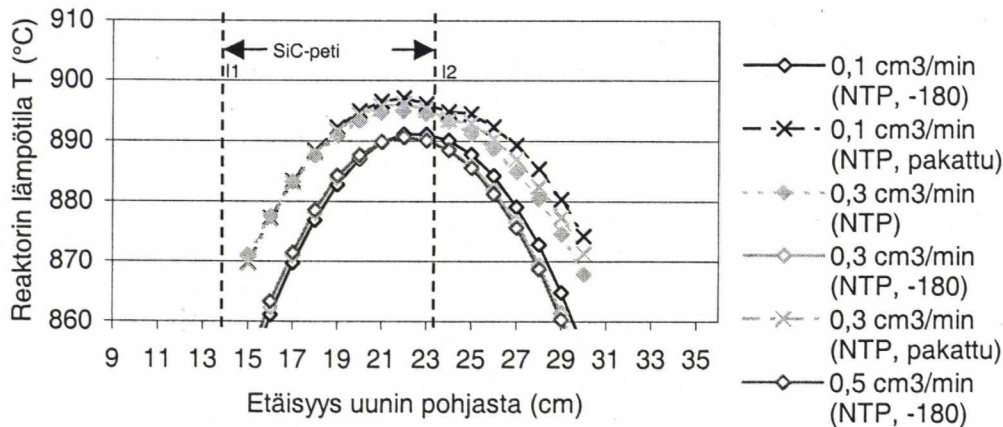
Tyhjällä ja pakatulla putkireaktorilla määritetyt uunin lämpötilaprofiilit asetustemperoissa 500, 600 ja 900 °C (I ja III: -100 °C, ellei toisin mainittu), kun Ar-kaasun virtausnopeus oli 0,1, 0,3 ja 0,5 cm³/min (NTP)



Kuva 1. Uunin lämpötilaprofiili, kun asetustempero oli 500 °C.



Kuva 2. Uunin lämpötilaprofiili, kun asetustempero oli 600 °C.



Kuva 3. Uunin lämpötilaprofiili, kun asetustempero oli 900 °C.

